This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06907034 4

Journal

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1857.

ERSTER BAND.

Mit zwei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1857.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,

ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

SIEBZIGSTER BAND.

Mit zwei Steindrucktafeln.

LEIPZIG 1857.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

Inhalt

des siebzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

		Seite
I.	Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Weilbach. Von Prof. Dr. R. Fresenius, Herzogl. Nass. Geh. Hofrathe	1
II.	Beiträge zur Kenntniss der Fäulnissprodukte von Bierhefe. Von O. Hesse	34
III.	Ueber die Zersetzung der Harnsäure	45
IV.	Ueber einige Benzoylverbindungen	49
V.	Ueber einige Schwefelcyanverbindungen	52
VI.	Die oxalsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden	56
VII.	Notizen.	
	1. Ueber die Ammoniakbasen im peruanischen Guano. Von O. Hesse	60
	2. Trimethylamin im Safte der Runkelrübenblätter. Von O. Hesse	—
	3. Neues Platinsalz	61
	4. Einwirkung der Hitze auf basisches Kupferchlorid	62
	5. Ueber die in den Pflanzen und Thieren vorkommende angeblich krystallisirte Kieselsäure	63
	6 Analyse eines technisch angewendeten Kupferamalgams. Von Chr. R. König	64

Zweites Heft.

Seite

VIII. Ueber die Fäulnissprodukte der Hefe. Von Dr. Alexander Müller 65

IX. Ueber eine neue Reihe stickstoffhaltiger organischer Säuren. Von E. Frankland 70

X. Ueber Salicyl-Verbindungen 76

XI. Ueber Verwandlungsprodukte der Hypogäsäure . . 79

XII. Verbindungen des Tetramethylammoniums . . . 81

XIII. Analyse der Asche der Wucherblume *(Chrysanthemum segetum)*. Von Franz Bangert 85

XIV. Untersuchung der warmen Quelle des Gemeindebades in Wiesbaden. Von Friedrich Carl aus Neustadt a. d. Aisch 89

XV. Chemische Analyse der heissen Mineralquelle im Badehaus zum Spiegel in Wiesbaden. Von G. Kerner jr. 100

XVI. Notizen.

1. Ueber das Vorkommen von Inosit, Harnsäure, Taurin, Leucin im thierischen Körper. Von Dr. A. Cloëtta 112
2. Zur Ausmittelung der Gifte. Von Otto . . . 117
3. Dreifach-Jodwismuth 119
4. Ueber das angebliche Vorkommen von Tantalsäure im Columbit von Bodenmais 120
5. Chlorplatinaluminium 121
6. Ueber die Mineralsubstanz, welche man Bleiniere nennt 122
7. Phonolithanalyse 123
8. Ueber Davidsonit 124
9. Ueber die Nelkensäure 125
10. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Naphtylamin —
11. Reduction des Aluminium's aus Kryolith . . 126
12. Eine Wismuthlegirung 127
13. Abgeändertes Verfahren der Stearin- oder Palmitinsäurefabrikation . . . . . —

Drittes Heft.

Seite

XVII. Ueber eine eigenthümliche Erzeugungsweise der salpetrigen Säure. Von Prof. Schönbein in Basel . . 129

XVIII. Ueber die Wirkung von Kohle und Sand auf in Wasser gelöste Substanzen 134

XIX. Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse von Salzgemengen 140

XX. Ueber die Fuchs'sche Eisenprobe. Von Dr. Ed. Ebermayer aus Nürnberg 143

XXI. Ueber Phosphormetalle 149

XXII. Analyse der Mineralquellen zu Brückenau in Bayern. Von Scherer 151

XXIII Ueber das Rubian und seine Zersetzungsprodukte. Von Ed. Schunck 154

XXIV. Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur 180

XXV. Notizen.

1. Ueber Versilberung, Vergoldung und Platinirung von Glas 187
2. Zeolitisches Mineral von der Insel Skye . . 188
3. Analyse des Meteoreisens von Xiquipilco . . 189
4. Verbessertes Verfahren bei Gewinnung von Gussstahl 190
5. Verfertigung von Stabeisen und Stahl ohne Brennmaterial 191
6. Vorkommen von gediegenem Blei und Bleioxyd . 192

Viertes Heft.

XXVI. Untersuchungen über Tantal. Von R. Hermann . 193

XXVII. Atomgewichtsbestimmung des Lithiums . . . 208

XXVIII. Fünf neue Mineralspecies. Von Ch. U. Shepard . 210

XXIX. Zusammensetzung einiger Eisensorten . . . 213

XXX. Zwei zweckmässige Apparate zum Gebrauche in den Hörsälen der Chemie. Von R. Fresenius . . 217

Seite

XXXI. Ueber den Zoisit und seine Beziehungen zum Epidot, so wie über die Zusammensetzung des letzteren. Von Rammelsberg 221

XXXII. Ueber die Verbindungen des Tantals mit Schwefel. Von H. Rose 233

XXXIII. Versuche über Umwandlung von Roheisen in Stabeisen nach Bessemer's Methode. Von Dr. Ed. Ebermayer zu Heinrichshütte bei Lobenstein . . 236

XXXIV. Notizen.

1. Umänderung organischer Säuren in ihre entsprechenden Aldehyde 239
2. Bedeutender Eisen- und Mangangehalt einer Wasserpflanze 240
3. Quantitative Bestimmung der Borsäure . . 241
4. Bereitung der Fluorwasserstoffsäure . . . 244
5. Krystallisirtes Schwefelcyansilber . . . 245
6. Ueber Panoche- und Fichten-Zucker aus Californien . . . . . —
7. Guano von den Monks-Inseln oder columbischer 247
8. Ueber Ausmittelung von Strychnin . . . 248
9. Ueber unterschwefligsaures Natron-Kupferoxyd . 249
10. Quecksilbergehalt des silberhaltigen gediegenen Kupfers vom Obern See 250
11. Ueber die Gegenwart des Ammoniaks in einigen Mineralwässern 252
12. Ueber Synthese von Kohlenwasserstoffen. Von Berthelot 253
13. Ueber die Zusammensetzung der Epidermis der Pflanzen 255
14. Ueber die Natur des Wollschweisses . . . 256

Fünftes Heft.

XXXV. Beiträge zur Geschichte der Runkelrüben. Von Dr. Alexander Müller. (Mit zwei lithographirten Tabellen. Tab. I. u. II.) 257

Seite

XVI. Ueber einige Naphtyl- und Phenyl-Derivate. Von Hugo Schiff 261

XVII. Triphenylamin, ein Zersetzungsprodukt des Zimmtöls 288

XVIII. Ueber Cadmiumäthyl 292

XIX. Zersetzung der Hippursäure durch Chlorzink . . 294

L. Ueber einige Bestandtheile des Opiums . . . 296

LI. Analyse der Naphtha von Burmah oder des Rangoon-Theers 300

LII. Ueber das Acetal und die Glykole. Von Ad. Wurtz 303

LIII. Ueber die Bestandtheile des Saftes der Rhabarber. Von E. Kopp 307

IV. Notizen.

1. Ueber neue Gasbrenner, welche sich Gasingenieur Elsner patentiren liess 310
2. Ueber eine neue Säure, durch Oxydation des Terpenthinölhydrats erhalten. Von J. Personne 312
3. Ueber die Löslichkeit der Farbstoffe des Krapps 314
4. Ueber die Natur des flüssigen Sekrets von Käfern 315
5. Ueber eine eigenthümliche Zersetzung des schwefligsauren Ammoniumoxydes. Von Dr. Fr. Rochleder in Prag 316
6. Ueber die Fällung verschiedener Salze aus ihren Auflösungen. Von F. Margueritte . . 318
7. Ueber die Anwendbarkeit des Jodkaliums als Reagens auf Ozon 319
8. Ueber eine Bildungsweise von Schwefeleisen . 320

Sechstes Heft.

Ueber die Zusammensetzung der Epidote, Vesuviane und Granate. Von R. Hermann 321

I. Ueber den activen Sauerstoff. Von Aug. Houzeau 340

II. Ueber das Bor. Von Wöhler und H. Ste.-Claire Deville 344

III. Isomorphismus zwischen isomeren Körpern, von welchen die einen activ, die andern inactiv auf das polarisirte Licht sind. Von L. Pasteur . . . 349

Seite

XLIX. Wärmeentwickelung bei den Molekularveränderungen des Schwefels und Quecksilberjodids . . . 354

L. Ueber die oxalsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden 356

LI. Wirkung des Chlorphosphors und Bromphosphors auf Glycerin. Von Berthelot und S. de Luca . . 360

LII. Ueber die phosphorhaltigen Basen. Von A. Cahours und A. W. Hofmann 364

LIII. Ueber die Zusammensetzung des festen Theiles des Olivenöls. Von W. Heintz 366

LIV. Notizen.

1. Ueber einige Bestandtheile von Lycopodium Chamaecyparissus 370
2. Thonerde- und Kieselerde-Gehalt des Lycopodium denticulatum 372
3. Verhalten der Chlorkalklösung in der Wärme . 374
4. Barytgehalt des bunten Sandsteins und der darauf gewachsenen Buchen 376
5. Vergleichende Analyse des Eudialyt und des Eukolit 378
6. Ueber einige neue Reactionen des Chromoxyds . 380
7. Ueber die Auffindung des Phosphors. Von L. Dusart 381
8. Ueber das Verhalten der Jodstärke zu verschiedenen Salzen 382
9. Ueber den Ammoniakverlust des peruanischen Guano 384

Siebentes Heft.

LV. Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst der Oxyde des Urans. Von R. Arendt und Dr. W. Knop 385

LVI. Ueber das Vorkommen von Tantalsäure im Columbit von Bodenmais. Von R. Hermann 397

LVII. Ueber die Verbindungen des Tantals mit dem Stickstoff. Von H. Rose 399

LVIII. Ueber die Tantalsäure und das Tantalsäurehydrat. Von H. Rose 400

Seite

LIX. Ueber eine einfache Reaction zur Erkennung von Tyrosin, Leucin, Hypoxanthin, Harnsäure und einen neuen Stoff der Leber (Xanthoglobulin). Von Prof. Scherer 406

LX. Ueber den Gehalt an Wasser und Mineralsubstanzen in ganzen Organismen. Von Prof. Scherer . . 411

LXI. Chemische Untersuchung menschlicher Lymphe. Von Prof. Scherer 413

LXII. Ueber Gallaktinsäure und Pektolaktinsäure . . . 414

LXIII. Huanokin, eine neue Basis der Chinarinde . . . 422

LXIV. Ueber Sulphobenzid 424

LXV. Ueber die Methionsäure 426

LXVI. Ueber Luteolin 428

LXVII. Miscellen, chemischen und physikalischen Inhalts. Von Prof. Böttger.

Wie lassen sich missfarbig gewordene silberne Gegenstände leicht wieder wie neu herstellen . 431

Ueber ein neues Reagens auf Traubenzucker und Rohrzucker 432

Ueber das Verhalten verschiedener Stoffe zu geschmolzenem reinen chlorsauren Kali . . . 433

Ueber die Darstellung eines reinen Eisenamalgams und das Verhalten des Eisens und Zinks zu einigen Chloriden 436

Bereitung eines schönen carmoisinroth gefärbten Antimonzinnobers 438

Ueber eine neue, vollkommen gefahrlose Bereitungsweise von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas 439

LXVIII. Notizen.

1. Ueber Gleichartigkeit der Lösungen . . . 445

2. Ueber Ozon 446

3. Ueber Phosphorstickstoff 447

4. Zweifach-chromsaures Kupferoxyd 448

Seite

Achtes Heft.

LXIX. Ueber das Stibmethäthylium und seine Verbindungen. Von Dr. Siegfried Friedländer 440

LXX. Ueber das Indigweiss. Von J. Löwenthal . . 463

LXXI. Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrile und Amide 470

LXXII. Ueber stickstoffhaltige Basen 476

LXXIII. Ueber die Constitution des Knallquecksilbers . . 479

LXXIV. Zersetzung der Proteïnkörper 484

LXXV. Identität des Phascomannits mit dem Inosit . . 488

LXXVI. Ueber das Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff in einigen Samen 491

LXXVII. Notizen.

1. Ueber ein neues Lager von phosphorsaurem Kalk 499
2. Analyse des Phosphorits von Amberg . . . 501
3. Trimethylamin im Menschenharn 502
4. Bereitung von Pyrogallussäure 503
5. Zersetzungsprodukt des Schwefelcyanäthylens . 504
6. Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak . 505
7. Krystallisirte Molybdänsäure 506
8. Aetherphosphorsäure als Nebenprodukt . . —
9. Parastilbit, eine neue Mineralspecies . . . —
10. Ueber Amidverbindungen des Molybdäns . . 507

Literatur 508

I.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Weilbach.

Von

Prof. Dr. **R. Fresenius,**
Herzogl. Nass. Geh. Hofrathe.

(Aus den Jahrb. des Vereins für Naturkunde im Herzogth. Nassau. Heft XI. Vom Verf. mitgetheilt.)

A. Physikalische Verhältnisse.

Die Weilbacher Schwefelquelle ist in der Art gefasst, dass das Wasser aus 4 an einer Säule befindlichen, mit einander rechte Winkel bildenden Röhren ausfliesst. — Die Wassermenge, welche der Brunnen liefert, ist sehr bedeutend; sie betrug am 1. August 1855 in einer Minute 34,56 Liter, somit in 24 Stunden 49766 Liter.

Das Wasser erscheint sowohl in dem Bassin, in welches es sich ergiesst, als auch in einer Flasche vollkommen farblos und klar, bei einem Betrachten in letzterer bemerkt man sehr viele äusserst kleine Gasbläschen, welche sich aus dem Wasser entwickeln.

Das Wasser riecht stark nach Schwefelwasserstoff, beim Schütteln in halbgefüllter Flasche entwickelt es etwas, aber nicht sehr viel Gas (Kohlensäure und Schwefelwasserstoff), es schmeckt weich, stark nach Schwefelwasserstoff.

Die Temperatur betrug am 1. August 1855 bei 27° C. Lufttemperatur 13,7° C., gleich 10,96° R., — am 6. Novbr.

1855 bei 3° C. Lufttemperatur 13,6° C., gleich 10,88° R. Die Temperatur wechselt somit in verschiedenen Jahreszeiten so gut wie gar nicht.

In dem Bassin, in welches sich das Wasser ergiesst, bemerkt man einen relativ geringen weissen schlammigen Niederschlag, dessen Zusammensetzung unten mitgetheilt werden soll. — In vollkommen angefüllten Gefässen oder in solchen, in welchen der leer bleibende Raum mit Kohlensäure oder Stickgas erfüllt ist, hält sich das Wasser lange Zeit unverändert (siehe unten), in einer Luft enthaltenden Flasche dagegen bilden sich bald, während der Geruch nach Schwefelwasserstoff immer schwächer wird, Trübung und Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel, welche sich bei weiterer Lufteinwirkung in der Regel wieder ganz verlieren, so dass das Wasser so klar wird, als es anfangs war. Der zuerst ausgeschiedene Schwefel löst sich hierbei, indem er in Schwefelsäure übergeht. Ausführlicher wird dieser Gegenstand, so wie das Verhalten des Wassers in auf verschiedene Weise gefüllten Krügen unten besprochen werden.

Wasser, welches auf diese Art durch eine mehrere Tage Statt findende Einwirkung von Luft seinen Geruch nach Schwefelwasserstoff eingebüsst hat, erweist sich alsdann nicht geruchlos, sondern es hat einen andern schwachen, nicht eben angenehmen Geruch, der wahrscheinlich einem in Spuren vorhandenen besonderen Kohlenwasserstoff angehört. Das specifische Gewicht des Wassers ergab sich, bei 21° C. bestimmt, gleich 1,001065.

B. Chemische Untersuchung.

1. Ausführung.

Das frisch geschöpfte Weilbacher Wasser verhält sich zu Reagentien also:

Ammon erzeugt bald eine weisse milchige Trübung, welche auf Zusatz von Essigsäure wieder verschwindet.

Salzsäure veranlasst schwache Entwicklung von kohlensaurem Gas.

Oxalsaures Ammon erzeugt ziemlich starken Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen starken Niederschlag von Chlorsilber, welcher durch mit niederfallendes Schwefelsilber bräunlich gefärbt ist.

Gallussäure, *Gerbsäure*, *Ferridcyankalium* unter Zusatz von etwas Salzsäure, bringen keine Veränderung hervor.

Chlorkupfer giebt braune Trübung, allmählich scheidet sich schwarzes Schwefelkupfer ab.

Arsenige Säure in Salzsäure gelöst, giebt gelbe Trübung. Nach einigem Stehen setzt sich gelbes Schwefelarsen ab.

Die qualitative Analyse des Wassers ergab folgende Bestandtheile:

Basen:	Säuren:
Natron	Schwefelsäure
Kali	Kohlensäure
Lithion	Phosphorsäure
Ammon	Kieselsäure
Kalk	(Salpetersäure)
Baryt	(Borsäure)
Strontian	Chlor
Magnesia	(Brom, Jod)
Thonerde	(Fluor)
(Eisenoxydul)	Schwefelwasserstoff
(Manganoxydul)	Ameisensäure, Propions. etc.

Nicht flüchtige organische Materien.

Die eingeklammerten Bestandtheile sind in so kleiner Menge vorhanden, dass sie quantitativ nicht bestimmt werden konnten. — Die quantitative Analyse wurde in allen ihren Theilen mindestens doppelt ausgeführt. Die Analyse der Gase, welche das Weilbacher Wasser beim Kochen im luftleeren Raum entbindet, und unter denen nach Analogie anderer Schwefelquellen, neben Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Stickgas, auch Sumpfgas vorausgesetzt werden kann, behalte ich mir, um den Druck der Abhandlung nicht zu sehr zu verzögern, vor.

Das Verfahren und die Originalresultate ergeben sich aus dem Folgenden. Das Wasser für alle Versuche, bei denen Weiteres nicht bemerkt ist, wurde am 1. August 1855 der Quelle entnommen.

1. *Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.*

Da der Schwefelwasserstoff der die Weilbacher Quelle charakterisirende Bestandtheil ist, so wandte ich demselben natürlicherweise eine ganz besondere Sorgfalt zu und begnügte mich nicht mit einer Methode der Bestimmung sondern wandte alle an, von denen sich zuverlässige Resultate erwarten liessen.

Bestimmung mittelst Jodlösung.

Am 1. August 1855.

Als Probelösung wurde bei diesen Bestimmungen angewandt eine Auflösung von Jod in Jodkalium, welche in 1 C. C. 0,000918 Grm. Jod enthielt, und von der somit 1 C. C. 0,000123 Grm. Schwefelwasserstoff entsprach. Von dieser Lösung waren erforderlich 0,4 C. C., um 220 C. C. reines destillirtes, mit etwas Stärkekleister versetztes Wasser von 14° C. deutlich zu bläuen.

1) 220 Grm. Weilbacher Wasser, mittelst eines Stechhebers abgemessen, brachte man in einen Kolben, fügte Stärkekleister, dann Jodlösung zu bis zur deutlichen Bläuung.

Verbraucht	12,0 C. C.
Davon ab obige	0,4 „
Rest:	11,6 C. C.

entsprechend Schwefelwasserstoff 0,001414 = 0,00643 p/m.

Diese Bestimmung musste zu niedrig ausfallen, denn bei dem Ueberfüllen des Wassers fand ein merkbarer Verlust an Schwefelwasserstoff Statt.

2) Ich brachte daher zuerst in einen Kolben 20 C. C. Jodlösung, liess 440 Grm. Wasser, mit dem Stechheber abgemessen, einfliessen und fügte dann Jodlösung zu bis zur Bläuung.

Verbraucht im Ganzen	27,1 C. C.
Bei einem ganz gleich ausgeführten Versuche	27,3 „
Mittel:	27,2 C. C.
Davon ab:	0,8 „
Rest:	26,4 C. C.

entsprechend Schwefelwasserstoff 0,003223 = 0,00732 p/m.

3) Um auch den Verlust an Schwefelwasserstoff zu vermeiden, der beim Abmessen des Wassers mit dem Stechheber stattfinden konnte, liess ich nunmehr das Wasser in einen Messcylinder einfliessen, in welchem sich so viel Jodlösung befand, dass sie zur Zersetzung des Schwefelwasserstoffs des einfliessenden Wassers *beinahe* hinreichte. Es wurde nach dem Einfliessen das Volum des Wassers notirt, der Inhalt des Cylinders gemischt und schliesslich noch Jodlösung zugefügt bis zur Bläuung.

α. 254,8 Wasser erforderten 16,1 C. C. Jodlösung.
Davon ab 0,5 „
Rest: 15,6 C. C.
entsprechend Schwefelwasserstoff 0,0019188 = 0,007530.

β. 256 Wasser erforderten 16,26 C. C. Jodlösung.
Davon ab 0,50 „
Rest: 15,76 C. C.
entsprechend Schwefelwasserstoff 0,0019385 = 0,007570
Somit im Mittel: 0,007550

Am 6. November 1855.

Um zu ermitteln, ob die Schwefelwasserstoffmenge constant sei, wiederholte ich am 6. November die Bestimmungen. Ich wandte dabei die Methode an, welche sich bei den früheren Versuchen als die beste bewährt hatte, nämlich die in 3) beschriebene. Die angewandte Jodlösung enthielt in 1 C. C. 0,000920 Jod = 0,0001233 Schwefelwasserstoff.

1) 262 Wasser erforderten 15,5 Jodlösung
— 0,5
15,0
entsprechend Schwefelwasserstoff 0,001849 = 0,007059

2) 247 Wasser erforderten 14,5 Jodlösung
— 0,5
14,0
entsprechend Schwefelwasserstoff 0,001726 = 0,006990
Somit im Mittel: 0,007025

Es erwies sich somit die Schwefelwasserstoffmenge am 6. November in dem Verhältniss 75 : 70 geringer als am 1. August.

Da gegen die Richtigkeit der Bestimmung des Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung Zweifel erhoben worden sind, so untersuchte ich reines verdünntes Schwefelwasserstoffwasser, welches etwa 30 Mal concentrirter war, als das Weilbacher Wasser, sowohl mit Jodlösung, als auch mit einer salzsauren Auflösung von arseniger Säure und Wägung des erhaltenen und bei 100° C. getrockneten Arsensulfürs.

Erstere Bestimmung gab

0,02215 p. C. Schwefelwasserstoff,

letztere 0,02197 „ „

Die Resultate stimmen somit fast vollständig überein. Eben so ergab sich im Schwefelwasserstoffwasser mittelst Jodlösung ganz derselbe Gehalt, gleichgültig ob ich es direct oder mit der achtfachen Menge luftfreien Wassers verdünnt, anwandte.

Obgleich somit jeder Einwand gegen die Richtigkeit der Schwefelwasserstoffbestimmungen mittelst Jodlösung beseitigt war, so unternahm ich doch auch im Weilbacher Wasser directe Bestimmungen mittelst arseniger Säure und mittelst Chlorkupfer. Ich war dabei darauf vorbereitet, dass die Resultate etwas geringer ausfallen mussten, als die mit Jod gewonnenen, da Arsensulfür und Schwefelkupfer, wenn auch im höchsten Grade schwer löslich, denn doch nicht absolut unlöslich in Wasser sind.

Bestimmung mittelst arseniger Säure.

In eine grosse gewogene Flasche, welche eine genügende Menge einer Auflösung von arseniger Säure in überschüssiger Salzsäure enthielt, liess man an der Quelle Weilbacher Wasser einströmen, so dass die Flasche fast voll wurde, verschloss sie sodann mit einem Glasstopfen und wog sie. Man liess die Flasche nunmehr 10 Tage lang stehen, zog die klar abgesetzte Flüssigkeit mit einem Heber ab, und sammelte den Niederschlag vom Schwefelarsen mit grösster Vorsicht auf einem aufs Genaueste

bei 100° getrockneten und zwischen Uhrgläsern gewogenen Filter, trocknete bis zu vollständig constantem Gewichte und wog.

α. 6331 Grm. Wasser, am 6. November 1855 gefüllt, lieferten Schwefelarsen 0,1011 Grm., gleich 0,04192 Schwefelwasserstoff, entsprechend 0,006621 p/m.

β. 7533 Grm. lieferten ferner 0,1200 Grm. Schwefelarsen, gleich 0,04975 Schwefelwasserstoff, entsprechend 0,006604 „

Mittel: 0,006612 p/m.

Bestimmung mit Kupferchlorid.

Ich liess auf dieselbe Weise wie oben erwähnt Wasser einströmen in eine Kupferchloridlösung enthaltende gewogene Flasche, sammelte nach vollständigem Absitzen das Schwefelkupfer auf einem Filter, wusch mit luftfreiem Wasser rasch aus, oxydirte das getrocknete Schwefelkupfer mit rauchender Salpetersäure und bestimmte die entstandene Schwefelsäure mit Baryt. 7558 Grm. Wasser lieferten 0,3433 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,05000 Schwefelwasserstoff oder — 0,006615 p/m.

Es lieferten somit, wie vorauszusehen, die Bestimmungen mit Arsen und Kupfer ein um eine Kleinigkeit, d. h. im Verhältniss wie 70 : 66, zu niedriges Resultat.

Berechnet man aus der mit Jod ermittelten Menge des Schwefelwasserstoffs die Quantitäten von Arsensulfür und von Schwefelkupfer, welche hätten erhalten werden müssen, so ergiebt sich, dass beim Versuch α. bei einem Wasserquantum von 6331 Grm. 0,0058 Grm. Schwefelarsen und beim Versuch β. bei einem Wasserquantum von 7533 Grm. 0,0073 Grm. Schwefelarsen hätten erhalten werden müssen; es blieb somit in α. 1 Schwefelarsen in 1.091.000, in β. 1 in 1.032.000 Theilen Wasser gelöst.

Eben so hätten bei einem Wasserquantum von 7558 Grm. 0,0078 Grm. Schwefelkupfer mehr erhalten werden

müssen, somit blieb 1 Theil in 969,000 Theilen Wasser gelöst.

Ich wende mich nun zu der Frage, ob der als Schwefelwasserstoff berechnete Schwefel wirklich in dieser Form oder ob er als Schwefelnatrium in dem Weilbacher Wasser enthalten ist. — So leicht diese Frage bei Wasser zu entscheiden ist, welches kein kohlensaures Natron enthält, so wird sie doch bei Anwesenheit des letzteren etwas schwieriger, indem sowohl Schwefelwasserstoffgas durch eine Auflösung von doppelt kohlensaurem Natron geleitet Kohlensäure, als auch umgekehrt Kohlensäure Schwefelwasserstoff austreibt, wenn sie durch eine Auflösung von Schwefelnatrium oder Schwefelwasserstoff - Schwefelnatrium streicht. Bei diesen geringen Affinitätsunterschieden macht sich die Massenwirkung vorwaltend geltend, und da im Weilbacher Wasser die Menge der völlig freien Kohlensäure 24 Mal und die der freien und halbgebundenen Kohlensäure 72 Mal so gross ist als die des Schwefelwasserstoffs, so ergiebt sich leicht, dass in demselben aller oder richtiger fast aller Schwefelwasserstoff als in freiem Zustande vorhanden angenommen werden muss. Diesem einfachen und sicheren Schlusse entsprechen die Thatsachen vollständig. Schon der Geruch des Wassers, sowie das Entweichen von Schwefelwasserstoffgas mit der Kohlensäure beim Schütteln des Weilbacher Wassers in halbgefüllter Flasche sprechen deutlich genug dafür, dass dasselbe freien Schwefelwasserstoff enthält, — und durch die von mir bei wiederholten Versuchen festgestellte Erfahrung, dass beim Durchleiten von reinem Wasserstoffgas durch in einem Kolben befindliches Weilbacher Wasser der Schwefelwasserstoff so gut wie vollständig ausgetrieben werden kann, wird die Sache vollends bewiesen.

2. *Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.*

Man brachte in geeignete Flaschen eine klare Mischung von Chlorbaryumlösung und wässrigem Ammon, liess aus einem Stechheber 220 Grm. Wasser einfliessen, verstopfte, schüttelte, liess 14 Tage stehen, filtrirte den Niederschlag rasch ab, wusch ihn gut aus, spritzte ihn wieder in die

Flasche, in der er ursprünglich enthalten war und fügte die Asche des Filters hinzu.

Man löste nun in 10 C. C. titrirter Salpetersäure (welches Quantum nur wenig mehr betrug als die zum Auflösen wirklich nöthige Menge) erwärmte einige Zeit auf dem Wasserbad und neutralisirte sodann die noch freie Salpetersäure mit titrirter Natronlauge.

Zwei Versuche stimmten vollkommen überein und ergaben in 220 Grm. Wasser 0,19917 Kohlensäure, gleich: 0,905318 p/m.

3. *Bestimmung des Chlors.*

Man verwendete hierzu Wasser, welches in einer etwas Luft enthaltenden Flasche 8 Tage gestanden hatte und keinen Schwefelwasserstoff mehr enthielt.

a. 1000 Grm. lieferten Chlorsilber 0,7190
b. 1000 „ „ „ 0,7191

Mittel: 0,71905

entsprechend Chlor 0,177769.

4. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Dieselbe bot, wie sich aus Nachstehendem ergiebt, eigenthümliche Schwierigkeiten, in Folge der Oxydation des Schwefels im Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure.

a. 2000 Grm. frisches Wasser mit 10 C. C. Salzsäure versetzt, durch Abdampfen concentrirt und mit Chlorbaryum gefällt, lieferten schwefelsauren Baryt 0,1327.

b. 2000 Grm. durch Lufteinwirkung etwas trüb gewordenen Wassers lieferten 0,1558.

c. 2000 Grm. frisches Wasser aus einer anderen Flasche lieferten 0,1388.

d. 2000 Grm. Wasser, welches durch Lufteinwirkung trüb und wieder klar geworden war, lieferten 0,2022.

e. 2000 Grm. Wasser, in demselben Zustande wie in d. aus einer andern Flasche, lieferten, in unconcentrirtem Zustande gefällt, nach mehreren Tagen filtrirt 0,2017.

Man ersieht aus diesen Resultaten aufs Deutlichste, dass der Schwefel des Schwefelwasserstoffs, welcher sich

zuerst, indem der Wasserstoff oxydirt wird, ausscheidet, bei weiterer Lufteinwirkung sich wieder löst, indem er in Schwefelsäure übergeht.

Da mich die so erhaltenen Resultate nicht befriedigen konnten, so schlug ich am 4. November folgende Methoden ein:

a) Ich liess an der Quelle Wasser in eine grosse Flasche fliessen, welche eine gemessene Menge reiner Kupferchloridlösung enthielt, bis sie ganz angefüllt war, verschloss sie aufs Beste und liess sie stehen, bis sich das Schwefelkupfer abgesetzt hatte. Von der klaren, durch Kupferchlorid etwas verdünnten Flüssigkeit lieferten

2000 CC. = 1994,6 Grm. Wasser, unconcentrirt gefällt, 0,1048 Grm. schwefelsauren Baryt, dies giebt für 2000 Grm. Wasser — 0,1051 Grm.

und entspricht 0,018025 p/m. Schwefelsäure.

b. Ich leitete in 1967 Grm. Wasser, welches so lange in etwas Luft enthaltender Flasche gestanden hatte, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, langsam reines Chlorgas ein, erwärmte später, um den Chlorüberschuss zu verjagen und fällte mit Chlorbaryum. Erhalten wurden 0,1958 Grm. schwefelsaurer Baryt, gleich 0,09954 p/m.

Am 4. November enthielt nun das Wasser 0,007025 Schwefelwasserstoff, entsprechend schwefelsaurem Baryt 0,04807 „

Rest: 0,05147 „

welche entsprechen 0,017654 p/m. Schwefelsäure.

Diese nach so ganz verschiedenen Methoden ausgeführten Besimmungen gaben somit hinlänglich übereinstimmende Resultate, deren Mittel mit 0,017839 ich unten in Rechnung bringe.

5) *Bestimmung der Kieselsäure.*

1000 CC. Wasser wurden mit Salzsäure angesäuert und in der Platinschale eingedampft. Der vollkommen ausgetrocknete Rückstand, mit Salzsäure und Wasser behandelt, liess eine geringe Menge Kieselsäure ungelöst, welche durch organische Materien gelblich gefärbt erschien,

eim Glühen aber vollkommen weiss wurde. Beim ersten Versuch wurden erhalten 0,0149 Grm.
beim zweiten 0,0142 „
im Mittel: 0,01455 „

6. *Bestimmung des Kalks.*

Das in 5 erhaltene, von der Kieselsäure getrennte Filtrat wurde zum Sieden erhitzt, dann mit Ammon schwach alkalisch gemacht, — es blieb hierbei vollkommen klar. Man versetzte jetzt mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, liess 24 Stunden stehen, filtrirte die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab, löste diesen (zur Entfernung mit niedergefallener oxalsaurer Magnesia) nochmals in Salzsäure, fällte wieder mit Ammon und oxalsaurem Ammon und verwandelte schliesslich den oxalsauren Kalk durch geeignetes Glühen in kohlensauren.

1000 CC. Wasser lieferten 0,2624 Grm.
1000 „ „ „ ferner: 0,2645 „
Mittel: 0,26345 „

entsprechend 0,147532 Kalk.

7. *Bestimmung der Magnesia.*

Die Filtrate und Waschwasser von 6 wurden in einer Silberschale zur Trockne verdampft, die Ammonsalze verflüchtigt, der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt, filtrirt und das Fitrat mit Ammon und phosphorsaurem Natron versetzt. Nach 24 Stunden filtrirte man ab.
1000 C. C. Wasser lieferten pyrophosphors. Magnesia: 0,3142
1000 „ „ „ „ „ 0,3107
Mittel: 0,31245

entsprechend 0,112230 Magnesia.

8. *Bestimmung des Kalis und Natrons.*

2000 C. C. Wasser wurden in einer Silberschale, zuletzt im Wasserbad, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem Wasser behandelt, filtrirt, ausgewaschen. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert, dann mit Ammon versetzt, in einer Platinschale zur Trockne gebracht und der Rückstand geglüht. (Hierbei ging durch die Einwir-

kung des Salmiaks die geringe Menge schwefelsaures Salz in Chlormetall über.) Der Rückstand wurde mit Wasser unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd digerirt, dann zur Trockne gebracht, gelinde geglüht, mit heissem Wasser behandelt und die Magnesia abfiltrirt. Das Filtrat blieb mit Ammon und einem Tropfen oxalsaurem Ammon vollkommen klar. Es wurde in einer Platinschale zur Trockne gebracht, der Rückstand gelinde geglüht und gewogen.

2000 C. C. Wasser lieferten Chlornatrium + Chlorkalium 1,3000 Grm.
" " " " 1,2975 "
Mittel: 1,29875 "

gleich 0,649375 p/m.

In den Chloralkalimetallen bestimmte man das Kali mit vollkommen reinem Platinchlorid nach gewöhnlicher Weise.

2000 C. C. Wasser lieferten Kaliumplatinchlorid 0,3980 Grm.
" " " " " 0,4020 "
Mittel: 0,4000 "

gleich 0,2000 p/m, entsprechend 0,061015 Chlorkalium oder 0,038546 Kali.

Zieht man von der oben erhaltenen Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums die des letzteren ab, so bleibt für Chlornatrium 0,588360 p/m.

9. *Bestimmung des Lithions.*

14000 C. C. Wasser wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit heissem absoluten Alkohol erschöpft (die alkoholische Lösung diente zur Prüfung auf Jod und Brom), dann wiederholt mit Wasser ausgekocht. Das Filtrat säuerte man mit Salzsäure an, verdampfte zur Trockne und erschöpfte den Rückstand mit einer Mischung von Aether und Alkohol. Nachdem diese Lösung, die neben Chlorlithium, noch etwas Chlorcalcium, ferner Chlormagnesium und etwas Chlornatrium und Chlorkalium enthielt, wieder verdunstet war, nahm man den Rückstand mit Wasser auf, entfernte den Kalk mit einigen Tropfen oxalsaurem Ammon, dann nach dem Verjagen des Ammonsalzes die Magnesia mit Quecksilberoxyd. Nachdem dies durch vor-

sichtiges Glühen entfernt und die Magnesia abfiltrirt war, brachte man die Lösung zur Trockne, behandelte den Rückstand wieder mit Aether und Alkohol, filtrirte, verdampfte, und wog den aus reinem Chlorlithium bestehenden Rückstand. Er betrug 0,0085 Grm., gleich 0,000607 p/m., gleich 0,000211 p/m. Lithion.

Das Chlorlithium ertheilte darüber entzündetem Weingeist schön carminrothe Flamme, es löste sich klar in Wasser, die Lösung blieb bei Zusatz von Ammon und von oxalsaurem Ammon ungetrübt.

10. *Bestimmung des Ammons.*

1570 Grm. Weilbacher Wasser wurden mit grösster Sorgfalt destillirt, bis etwa $^1/_6$ übergegangen war. Das Destillat wurde wieder destillirt, bis etwa $^1/_4$ desselben abdestillirt war. Dies Destillat bräunte Curcumapapier. Es wurde mit reiner Salsäure und reinem Platinchlorid versetzt, der Platinsalmiak geglüht und das Platin gewogen. Man erhielt 0,0155 Grm., entsprechend 0,002661 Ammoniak = 0,001695 p/m.. gleich 0,002592 p/m. Ammoniumoxyd.

11. *Bestimmung des Baryts und Strontians.*

30000 C. C. Wasser wurden in einer Silberschale zur Trockne verdampft und der Rückstand erst mit heissem absolutem Alkohol (siehe Jod), dann mit siedendem Wasser (siehe organische Materien) erschöpft. Der in beiden Lösungsmitteln unlösliche Rückstand wurde mit Wasser und etwas überschüssiger Salzsäure behandelt, dann unter Zusatz von etwas reinem schwefelsauren Kali zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser und etwas Salzsäure aufgeweicht und der vorzugsweise aus Kieselsäure bestehende unlösliche Theil abfiltrirt.

Den Niederschlag kochte man in einer Platinschale mit Natronlauge längere Zeit, verdünnte schliesslich, filtrirte, das Ungelöste ab, äscherte das Filter ein, schmolz mit ein wenig kohlensaurem Natron, kochte mit Wasser, wobei ein sehr sichtbarer Niederschlag ungelöst blieb, löste denselben nach dem Auswaschen in Salzsäure, worin er sich unter Kohlensäureentwicklung löste und versetzte die Lö-

sung mit Gypssolution. Es entstand sogleich ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt. Nach 48 Stunden filtrirte man den nun auch schwefelsauren Strontian enthaltenden Niederschlag ab. Durch Glühen mit kohlensaurem Natron wurde derselbe wieder zersetzt und schliesslich der Baryt mit Kieselfluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Alkohol und sodann der Strontian mit Schwefelsäure abgeschieden. — Erhalten wurden **0,0433** Grm. Kieselfluorbarium, entsprechend **0,02362** Baryt, gleich **0,000787** p/m., und **0,0038** schwefelsaurer Strontian, gleich **0,000126** p/m., entsprechend **0,000071** p/m. Strontian.

12. *Bestimmung der Phosphorsäure.*

Nachdem die qualitative Prüfung ergeben hatte, dass die wässrige Lösung des Abdampfungsrückstandes nachweisbare Spuren von Phosphorsäure nicht oder kaum enthielt, konnte die Bestimmung derselben in dem in Wasser unlöslichen Theile vorgenommen werden. Man dampfte zu dem Ende die von der Kohlensäure, dem schwefelsauren Baryt und Strontian abfiltrirte salzsaure Lösung bis zu geeigneter Concentration ein und fällte die Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon. Erhalten wurden **0,0105** Grm. pyrosphosphorsaure Magnesia, gleich **0,006726** Phosphorsäure, gleich **0,000224** p/m.

13. *Bestimmung der organischen Materien.*

Der Abdampfungsrückstand des Weilbacher Wassers enthält verschiedene organische Materien. Ein kleiner Theil derselben löst sich in absolutem Alkohol und ertheilt der Lösung eine gelbliche Farbe*), bei weitem der grösste Theil wird in Lösung erhalten, wenn man den mit Alkohol erschöpften Rückstand mit Wasser kocht. Die so erhaltene alkalische Lösung erscheint hierdurch ein wenig bräunlich.

*) Bei dem Abdestilliren des alkoholischen Auszuges von 14000 Grm. Wasser wurde eine auffallende Erscheinung wahrgenommen. Es färbte sich nämlich die Flüssigkeit, se bald sie längere Zeit gekocht hatte, intensiv blau, nnd nachdem etwas Natronlauge zugesetzt war, intensiv grünblau. Nach dem Erkalten verschwand diese Färbung vollständig.

Ein kleiner Theil endlich bleibt bei dem in Wasser unlöslichen, vorzugsweise aus kohlensauren alkalischen Erden bestehenden Rückstande. — Ausser diesen nichtflüchtigen organischen Substanzen enthält endlich das Weilbacher Wasser noch Spuren flüchtiger organischer Säuren.

Nur in Betreff des in die alkalische Lösung übergehenden Hauptantheils, der den Charakter der Humussäuren zeigt, war eine genaue quantitative Bestimmung ausführbar.

Zu dem Ende wurde die mit siedendem Wasser bereitete Lösung des mit absolutem Alkohol erschöpften Rückstandes von 30000 Grm. Wasser auf 312 C. C. gebracht, zweimal je 100 C. C. davon in Platinschalen zur Trockne verdampft, die Rückstände bei 150—170° C. bis zu völlig constant bleibendem Gewichte getrocknet, dann gelinde geglüht, bis die organischen Materien verbrannt waren. Aus der Differenz der Gewichte ergab sich die Menge der organischen Materien.

100	C. C.	lieferten	Gewichtsdifferenz	0,0454
100	„	„ ferner	„	0,0478
			Mittel	0,0466

Hieraus berechnet sich ein Gehalt des Weilbacher Wassers an diesen humussäureartigen Materien von 0,004845 p/m.

Nachdem die Abhandlung von Prof. Dr. Scherer über die, Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure enthaltenden, Mineralquellen zu Brückenau in Bayern erschienen war (Ann. der Chem. und Pharm. XCIX, 257) unternahm ich nachträglich auch noch eine Prüfung des Weilbacher Wassers auf diese früher in Mineralwassern nicht gesuchten organischen Säuren nach der von Scherer angewandten Methode.

5000 Grm. Wasser wurden verdampft, die concentrirte Lösung abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und mit einer aus dem bekannten Chlorgehalte berechneten Menge von schwefelsaurem Silberoxyd ausgefällt. Das mit kohlensaurem Natron alkalisch gemachte Filtrat concentrirte man stark und destillirte schliesslich mit verdünnter Schwefelsäure. Das Destillat war schwach sauer und lie-

ferte eine nicht wägbare Menge von Barytsalzen. Ein Theil der Lösung des Rückstandes zeigte nichtsdestoweniger die Reaktionen der Ameisensäure mit Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd, wenn auch schwach, doch ganz deutlich. — Der Rest entwickelte mit Schwefelsäure angesäuert, einen unverkennbaren Geruch nach Propionsäure. Die ungemein geringe Menge machte weitere Prüfungen unmöglich. Da die Quantität der erhaltenen Barytsalze von 5000 Grm. Wasser weniger als 0,001 Grm. betrug, so müsste man mindestens 1500 Litre Weilbacher Wasser eindampfen, um so viel Barytsalze zu bekommen, als Scherer aus 54 Litren erhielt.

14. *Ermittelung der Borsäure.*

Den Rest des in 13 genannten 312 C. C. betragenden Wasserauszuges verdampfte man zur Trockne, glühte gelinde, löste den Rückstand in ganz wenig Wasser, säuerte eben mit Salzsäure an und erkannte in dieser Lösung die Anwesenheit der Borsäure mit Curcumapapier sehr deutlich.

15. *Entdeckung des Jods und Broms.*

Der in 11 genannte von 30000 Grm. Wasser herrührende alkoholische Auszug betrug 120 C. C. — 60 davon wurden im Wasserbad bis zur Trockne abdestillirt, der Rückstand wieder mit absolutem Alkohol behandelt, die Lösung neuerdings zur Trockne gebracht, der Rückstand gelinde geglüht, mit etwas Wasser behandelt, die Lösung filtrirt, fast zur Trockne verdampft und dann mit Stärkekleister und einem Tropfen einer Auflösung von Untersalpetersäure in Schwefelsäurehydrat versetzt. Es entstand eine sehr deutliche Jodreaktion.

Da ein Versuch in den noch übrigen 60 C. C. der alkoholischen Lösung das Jod quantitativ zu bestimmen kein Resultat gab, so wurden auf's Neue 14000 Grm. Wasser zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol erschöpft und die Lösung wie zuvor behandelt. Die letzte wässerige Lösung betrug 9 C. C. Davon wurden 5 C. C. mit Chlorpalladium versetzt und 24 Stunden in

gelinder Wärme stehen gelassen. Es entstand ein unwägbarer Niederschlag von Palladiumjodür. Die letzten 4 C. C. wurden mit Stärke und untersalpetersäurehaltiger Schwefelsäure auf Jod geprüft und dabei wieder eine sehr deutliche Jodreaktion erhalten. Ich fügte jetzt Chlorwasser zu, bis die blaue Farbe des Jodamylums gerade verschwunden war, dann etwas Aether und noch ein wenig Chlorwasser. Nach dem Schütteln zeigte sich der Aether schwach, aber doch noch deutlich gelb durch *Brom* gefärbt.

16. *Entdeckung der Salpetersäure.*

17000 Grm. Wasser wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser erschöpft, die Lösung zur Trockne gebracht, der Salzrückstand mit absolutem Alkohol erhitzt und die Lösung heiss abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich Kryställchen aus. Man löste sie in wenig Wasser, liess durch Verdunsten die Salze krystallisiren und prüfte die letzten Tropfen der Mutterlauge auf Salpetersäure, indem man sie zu einer Auflösung von Brucin in Schwefelsäure brachte. Die bekannte Reaktion trat deutlich ein.

17. *Bestimmung der Thonerde, Erkennung des Eisens, Prüfung auf Mangan.*

6000 Grm. Wasser wurden in einer Silberschale auf's Vorsichtigste zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht zur Zerstörung der organischen Materien, dann mit Wasser und vollkommen reiner Salzsäure behandelt, wieder zur Trockne verdampft, nochmals mit Wasser und Salzsäure behandelt und durch ein mit Salzsäure ausgewaschenes Filter filtrirt. Das Filtrat gab mit Ammon und Schwefelammonium einen Niederschlag, der, weil er eine Spur Schwefelsilber enthielt, getrocknet, geglüht und mit Königswasser digerirt wurde. Nach dem Filtriren fällte man die Lösung mit Ammon. Man erhielt einige fast rein weisse, nur bei auffallendem Lichte etwas gelbliche Flöckchen von phosphorsaurer Thonerde. Ihre Menge betrug 0,0008 Grm., gleich 0,000133 p/m.

Von einer Bestimmung des Eisens konnte gar keine

Rede sein. Um auf dessen Anwesenheit nochmals zu prüfen, wurde der grössere Theil des in 16 erhaltenen, mit Wasser erschöpften, von 17000 Grm. Wasser herrührenden Rückstandes, ohne ihn auf ein Filter zu bringen, in reiner Salzsäure gelöst. In der Lösung liessen sich sowohl mit Schwefelcyankalium als mit Schwefelammonium Spuren von Eisen erkennen, während es kaum gelang, in dem Rest des Niederschlags Mangan nachzuweisen.

18. *Entdeckung des Fluors.*

8000 Gramm Wasser wurden eingedampft, mit Essigsäure versetzt, doch so, dass die Flüssigkeit noch nicht sauer, sondern ein Theil des kohlensauren Kalks noch unzersetzt war. Nach längerem Digeriren filtrirte man, glühte den Niederschlag, erhitzte ihn in einem Retörtchen mit Schwefelsäure, leitete die Dämpfe in Ammonflüssigkeit, verdampfte diese in einem Platintiegel und prüfte den Rückstand auf die bekannte Weise auf Fluor. Nur beim Anhauchen des Uhrglases war eine Aetzung der blossgelegten Stellen sichtbar.

19. *Bestimmung der festen Bestandtheile im Ganzen.*

200 CC. frisches Wasser wurden mit grösster Sorgfalt in einer Platinschale verdampft, der Rückstand bei 150° bis zu constantem Gewichte getrocknet und gewogen. Man erhielt 0,2280 Grm. = 1,1400 p/m.

II. Berechnung der Analyse.

a. Schwefelsaures Kali.

Schwefelsäure ist vorhanden nach No 4)	0,017838
Diese bindet Kali	0,021006
zu schwefelsaurem Kali	0,038844

b. Chlorkalium.

Kali ist vorhanden nach Nro. 8)	0,038544
Davon ist gebunden an Schwefelsäure	0,021006
Rest	0,017538
Entspricht Kalium	0,014551
Dies bindet Chlor	0,013206
zu Chlorkalium	0,027757

c. Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden nach Nro. 3)		0,177769
Davon ist an Kalium gebunden		0,013200
	Rest	0,164569
Bindet Natrium		0,106742
zu Chlornatrium		0,271311

d. Kohlensaures Natron.

Natron im Ganzen, als Chlornatrium nach No. 8)		0,588360
Chlornatrium wirklich vorhanden		0,271311
	Rest	0,317049
entspricht Natron		0,168124
bindend Kohlensäure		0,119313
zu einfach kohlensaurem Natron		0,287437

e. Kohlensaures Lithion.

Lithion ist vorhanden nach No. 9)	0,000211
bindet Kohlensäure	0,000317
zu einfach kohlensaurem Lithion	0,000528

f. Kohlensaures Ammon.

Ammoniumoxyd ist vorhanden nach No. 10)	0,002592
bindend Kohlensäure	0,002193
zu einfach kohlensaurem Ammon	0,004784

g. Kohlensaurer Baryt.

Baryt ist vorhanden nach No. 11)	0,000787
bindend Kohlensäure	0,000226
zu kohlensaurem Baryt	0,001013

h. Kohlensaurer Strontian.

Strontian ist vorhanden nach No. 11)	0,000071
bindend Kohlensäure	0,000030
zu kohlensaurem Strontian	0,000101

i. Phosphorsaure Thonerde.

Phosphorsaure Thonerde ($3Al_2O_3$, $2PO_5$) ist vorhanden nach No. 17)	0,000133
diese enthält Phosphorsäure	0,000064

k. Phosphorsaurer Kalk.

Phosphorsäure ist vorhanden nach No. 12)		0,000224
an Thonerde ist gebunden		0,000064
	Rest	0,000160
bindet Kalk		0,000188
zu phosphorsaurem Kalk ($3CaO$, PO_5)		0,000348

l. Kohlensaurer Kalk.

Kalk ist vorhanden nach No. 6)		0,14
an Phosphorsäure ist gebunden		0,00
	Rest	0,14
bindet Kohlensäure		0,11
zu kohlensaurem Kalk		0,26

m. Kohlensaure Magnesia.

Magnesia ist vorhanden nach No. 7)		0,11
bindend Kohlensäure		0,12
zu kohlensaurer Magnesia		0,23

n. Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden nach No. 5)		0,01

o. Kohlensäure.

Kohlensäure ist zugegen nach No. 2)		0,90
Davon ist gebunden (zu neutralen Salzen)		
an Natron	0,119313	
„ Lithion	0,000317	
„ Ammon	0,002193	
„ Baryt	0,000226	
„ Strontian	0,000030	
„ Kalk	0,115770	
„ Magnesia	0,123454	
Summa	0,361303	0,361
	Rest	0,54
Davon ist mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden		0,361
Rest: wirklich freie Kohlensäure		0,18

p. Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoff ist vorhanden nach No. 1)	0,007

q. Organische Substanzen.

Humussäureartige organische Substanzen sind vorhanden nach No. 13)	0,004

III. Zusammenstellung.

Das Weilbacher Wasser enthält:

a. Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate berechnet:

α. In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Im Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,038848	0,298352
Chlorkalium	0,027759	0,213190
Chlornatrium	0,271311	2,083668
Kohlensaures Natron	0,287437	2,207516
Kohlensaures Lithion	0,000528	0,004055
Kohlensaurer Baryt	0,001013	0,007780
Kohlensaurer Strontian	0,000101	0,000776
Phosphorsaure Thonerde	0,000133	0,001022
Phosphorsaurer Kalk	0,000348	0,002672
Kohlensaurer Kalk	0,263114	2,020715
Kohlensaure Magnesia	0,235684	1,810054
Kieselsäure	0,014550	0,111744
Humusartige organische Substanzen	0,004845	0,037209
Summe d. nicht flüchtig. Bestandth.:	1,145671	8,798753
Kohlensäure, welche mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbund. ist	0,361303	2,774807
Kohlensäure, wirklich freie	0,182712	1,403228
Schwefelwasserstoff	0,007550	0,057984
Kohlensaures Ammon	0,004784	0,036741
Summe aller Bestandtheile:	1,702020	13,071513

β. In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Jodnatrium	deutlich nachweisbare Spur.
Bromnatrium	geringe Spur.
Borsaures Natron	deutliche Spur.
Salpetersaures Natron	kleine Spur.
Eisenoxydul (kohlensaures)	unendlich kleine Spur.
Manganoxydul (kohlensaures)	kaum nachweisbare Spur.
Fluorcalcium	geringe Spur.
Harzartige organ. Materien	deutliche Spuren.
Ameisensaur., propionsaur. etc. Natron,	geringe Spuren.

b. Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate berechnet:

α. in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

	In 1000 Thl.	Pfund = 7680 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,038848	0,298352
Chlorkalium	0,027759	0,213190
Chlornatrium	0,271311	2,083668
Doppelt kohlensaures Natron	0,406750	3,123841
„ „ Lithion	0,000845	0,006490
„ kohlensaurer Baryt	0,001239	0,009515
„ „ Strontian	0,000131	0,001006
Phosphorsaure Thonerde	0,000133	0,001022
Phosphorsaurer Kalk	0,000348	0,002672
Doppelt kohlensaurer Kalk	0,378884	2,909829
„ kohlensaure Magnesia	0,359138	2,758180
Kieselsäure	0,014550	0,111744
Humusartige organische Substanzen	0,004845	0,037209
Summe d. nicht flüchtig. Bestandth.:	1,504781	11,556718
Kohlensäure, wirklich freie	0,182712	1,403228
Schwefelwasserstoff	0,007550	0,057984
Doppelt kohlensaures Ammon	0,006977	0,053583
Summe aller Bestandtheile:	1,702020	13,071513

β. in unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile. (siehe a.).

Auf Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand:

a. die wirklich freie Kohlensäure:

In 1000 Grm. oder C.C. Wasser: 97,70 C.C.
Im Pfund gleich 32 Kubikzoll 3,126 Kubikzoll.

b. die sogenannte freie (die freie und halbgebundene) Kohlensäure:

In 1000 Grm. oder C.C. Wasser 290,9 C.C.
Im Pfund gleich 32 Kubikzoll 9,308 Kubikzoll.

c. das Schwefelwasserstoffgas:

In 1000 Grm. oder C.C. Wasser: 5,215 C.C.
Im Pfund gleich 32 Kubikzoll 0,1669 Kubikzoll.

2. Vergleichung der neuen Analyse des Weilbacher Wassers mit früheren.

Das Weilbacher Wasser ist 1839 von Kastner, 1845 ın Amsler, 1851 von Will untersucht worden. — Da e Basen und Säuren von den früheren Analytikern zum ıeil in anderer Weise verbunden aufgeführt sind, als ich gethan habe, so stelle ich in beifolgender Tabelle zum ıufe der Vergleichung die einzelnen Bestandtheile unrbunden neben einander. — Auch Jung, hat zu verhiedenen Zeiten, nämlich in den Jahren 1830, 1834 und 35 Analysen des Weilbacher Wassers angestellt. Dielben weichen im höchsten Grade von einander ab, so ıd derselbe z. B. im Pfund 3,25, 4,64 und 5,11 Gran ılornatrium, 4,625, 9,739 und 11,285 Gran kohlensaures ıtron, 0,357, 0,687 und 0,937 Gran Kieselsäure, 1,72, 2,053 ıd 2,053 Kubikzoll Schwefelwasserstoff, so dass ich mich cht entschliessen konnte, die Analysen umzurechnen. an findet sie im Handwörterbuch der Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler Bd. V in den angeıngten Tabellen.

Die Temperatur und das specifische Gewicht fanden ie verschiedenen Analytiker wie folgt:

	Spec. Gewicht	Temperatur.
Kastner	1,00090	13,79° C.
Amsler	1,00099	— —
Will	— —	13,72° C.
Fresenius	1,00106	13,70° C.

Ein Pfund Weilbacher Wasser, gleich 7680 Gran, enthält Grane:

	Fresenius. 1855.	Will. 1851.	Amsler. 1845.	Kastner. 1839.
Natron	2,39612	2,7525	2,6651	3,689
Kali	0,29603	0,2727	0,2100	Spuren
Lithion	0,00162	0,0205	—	—
Kalk	1,13305	1,1031	1,0451	1,219
Baryt	0,00604	—	—	—
Strontian	0,00054	Spuren	—	0,025
Magnesia	0,86193	0,7911	0,2136	1,281
Thonerde	0,00053	0,0047	—	—
Eisenoxydul	äusserst geringe Spur	0,0091	—	—
Manganoxydul	ditto	Spuren	—	—
Schwefelsäure	0,13700	0,1318	0,2232	0,202
Kohlensäure, an fixe Basen fest gebunden	2,75795	2,8267	2,0477	3,787
Phosphorsäure	0,00172	0,0044	—	Spuren
Kieselsäure	0,11174	0,1217	0,1244	0,367
Salpetersäure	kleine Spur	—	—	—
Borsäure	deutliche Spur	—	—	—
Chlor	1,36527	1,4240	1,4104	1,995
Brom	geringe Spur	0,0039	Spuren	—
Jod	deutliche Spur	Spuren	—	—
Fluor	geringe Spur	Spuren	—	—
Ameisensäure, Propionsäure etc.	geringe Spur	—	—	—
Organische Materien	0,03721	0,4890	nicht best.	0,085
Summe	9,10676	9,9552	7,9395	12,850
Dem Chlor entsprechender Sauerstoff	0,30801	0,3213	0,3180	0,450
Gehalt an festen Bestandtheilen	8,79875	9,6339	7,6215	12,400
Kohlensäure, halbgebundene	2,77481	2,8267	2,0477	3,787
Kohlensäure, wirklich freie	1,40323	0,7835	2,0687	?
Kohlensäure im Ganzen	6,95284	6,4369	6,1641	?
Kohlensaures Ammon	0,03674	Spuren	Spuren	—
Schwefelwasserstoff	0,05798	0,0553	0,0220	1,025

Vergleicht man die in verschiedenen Zeiten angestellten Analysen, so bemerkt man, dass die von Will 1851 ausgeführte mit der von mir ausgeführten im Ganzen sowohl, als namentlich auch im Gehalte an Schwefelwasserstoff nahe übereinstimmt. Die von Amsler gemachte Analyse ist nur mit versendetem Wasser angestellt; sie hat mehr den Charakter einer zur Uebung vorgenommenen Untersuchung, und stimmt mit Ausnahme der Magnesia, welche nach einer ungenauen Methode bestimmt worden ist, mit meiner Analyse ebenfalls ziemlich überein. Um so bedeutender sind die Abweichungen der Kastner'schen Analyse, welche einen weit höheren Gehalt an Natron und Chlor und einen 18 Mal grösseren an Schwefelwasserstoff zeigen. — Bleibt sonst bei solchen Differenzen die Wahl zwischen der Annahme, das Wasser habe sich verändert, oder die früheren Analysen seien ungenau, so scheint mir diess im vorliegenden Falle weniger der Fall zu sein; denn das Weilbacher Wasser ist von jeher in ähnlichen Dosen getrunken worden, wie jetzt; hätte es aber früher 18 Mal soviel Schwefelwasserstoff enthalten, als gegenwärtig, so würde diess vollkommen unmöglich gewesen sein.

Da vorauszusetzen ist, dass der Schwefelwasserstoff anderer Quellen in früherer Zeit ebenfalls häufig unrichtig bestimmt worden ist, so bitte ich bei Vergleichung des nunmehr sicher gestellten Schwefelwasserstoffgehaltes der Weilbacher Qelle mit dem anderer Quellen diesen Punkt nicht ausser Acht zu lassen.

D. Versuche, betreffend die Veränderung des Wassers bei Luftzutritt.

Am ersten August füllte ich eine 7—8 Liter haltende Flasche mit Weilbacher Wasser möglichst an, verschloss sie mit einem gut eingeschliffenen Glasstopfen und transportirte sie nach Wiesbaden. Hier blieb sie ruhig stehen bis zum 4. August 1855. An diesem Tage, also nach 3 Mal 24 Stunden, wurden mittelst eines Stechhebers 440 Grm. herausgenommen, und der Schwelwasserstoff darin bestimmt. Er betrug 0,005311 p/m., während das frische

Wasser 0,007550 p/m. enthalten hatte, somit enthielt es noch 70,3 Procent des ursprünglich vorhandenen Schwefelwasserstoffs.

Ich goss nun $^1/_2$ des Wassers aus der Flasche aus und liess sie wieder ruhig stehen.

Am 5. August hatte sich das Wasser getrübt; es wurden wieder 440 Grm. Wasser herausgenommen und der Schwefelwasserstoff darin bestimmt. Das Wasser enthielt jetzt nur noch 0,000195 p/m. gleich 2,6 Procent des ursprünglich vorhandenen.

Am 6. August war das Wasser klar geworden; am Boden hatte sich ein feinpulvriger weisser, grösstentheils aus Schwefel bestehender Niederschlag abgesetzt. — Das Wasser enthielt gar keinen Schwefelwasserstoff mehr.

Am 8. August war der Schwefelniederschlag wieder verschwunden, d. h. zu Schwefelsäure oxydirt und das Wasser fast so klar, als anfangs.

Man erkennt aus diesen Versuchen, wie rasch sich der Gehalt des Weilbacher Wassers an dem Bestandtheil, welcher ihm seinen Charakter gibt, an Schwefelwasserstoff, verändert, wenn die Luft darauf einwirkt, und wie vorsichtig somit dasselbe geleitet werden muss, wenn das zu den Bädern verwendete Wasser noch Schwefelwasserstoff in genügender Menge enthalten soll.

Die Einrichtung, welche ich im Sommer 1855 in Weilbach antraf, entsprach billigen Anforderungen nicht, wie dies aus folgenden Angaben hervorgeht:

a. Das Wasser aus dem Reservoir enthielt Schwefelwasserstoff 0,000840 p/m., gleich 11,1 Proc. des ursprünglich vorhandenen.

b. Das Wasser aus einem frisch angelassenen, auf 26° R. erwärmten Bade enthielt 0,000700 p/m., gleich 9,3 Proc. des ursprünglich vorhandenen.

c. Das Wasser desselben Bades, nachdem es 5 Minuten gestanden hatte, enthielt 0,000643 p/m., gleich 8,4 Proc. des ursprünglichen.

Die Fehler der Anlage bestanden darin, dass

1) das zur Speisung der Bäder dienende Wasser frei in das Bassin ausströmte und somit gleich im Beginn

ohne allen und jeden Grund dem nachtheiligen Einfluss der atmosphärischen Luft ausgesetzt wurde, und dass

2) das vorhandene Reservoir bei Weitem zu gross war, so dass das Wasser in demselben viele Tage stehen blieb, bevor es in die Bäder gelangte.

Nachdem diese Missstände zur Kenntniss des Herzoglichen Finanzcollegiums gelangt waren, wurden sogleich Anordnungen zur Abhülfe getroffen, so dass schon im Sommer 1856 das Wasser der Bäder sich bei Weitem reicher an Schwefelwasserstoff zeigte. Ich werde später, wenn die neue Einrichtung in allen Theilen vollendet ist, Gelegenheit nehmen, die Erfolge derselben gründlich zu untersuchen.

E. Versuche, betreffend die Methoden, das Wasser der Weilbacher Quelle so zu füllen, dass es sich unverändert erhält, d. h. namentlich, dass sein Gehalt an Schwefelwasserstoff möglichst vollständig erhalten wird.

Füllt man das Weilbacher Wasser nach gewöhnlicher Art in Krüge, verstopft diese gut und lässt sie an einem kühlen Orte liegen, so hält es sich nicht unverändert, sondern sein Gehalt an Schwefelwasserstoff nimmt rasch ab. Schon mittelst des Geruches und Geschmackes kann man sich von der Wahrheit dieser Thatsache überzeugen.

Es ist diese Veränderung einfach bedingt durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, welche a. sich beim Einströmen des Wassers in den luftenthaltenden Krug im Wasser löst, — welche b. an der innern Wandung des Krugs adhärirt und welche c. im oberen, wasserleeren Theile des Kruges eingeschlossen ist.

Um die Bedeutung dieser Einflüsse genau kennen zu lernen und Mittel zu finden, denselben vorzubeugen, unternahm ich am 6. November eine Reihe von Versuchen, welche im Nachstehenden besprochen werden sollen.

Es wurden je 4 Krüge nach folgenden Methoden gefüllt:

A. Nach ganz gewöhnlicher Weise.

B. Die Krüge wurden bis an den Rand angefüllt, dann durch Ueberstülpen einer genau schliessenden Kappe von vulkanisirtem Kautschuck geschlossen.

C. Die Krüge wurden wie üblich gefüllt, dann die Luft aus dem oberen wasserleeren Theile des Kruges durch Kohlensäure verdrängt und unmittelbar darauf der Stopfen eingetrieben.

D. Die Krüge wurden erst mit Kohlensäure, dann mit Weilbacher Wasser gefüllt, zuletzt verdrängte man die Luft im oberen Theil des Kruges durch Kohlensäure und trieb unmittelbar darauf den Stopfen ein.

Man ersieht, dass bei A. die oben genannten Lufteinwirkungen sämmtlich zur Geltung kommen mussten, — bei B. und C. sollte die bedeutende Wirkung der im oberen Theil eingeschlossen bleibenden Luft vermieden, bei D. alle und jede Lufteinwirkung möglichst ausgeschlossen werden.

Es wurden nunmehr je 4 Krüge, von jeder Füllungsart einer, geöffnet und das Wasser auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff untersucht und zwar

am 16. November 1855, also nach 10 Tagen,
„ 8. Januar 1856, „ „ 63 „
„ 2. März 1856, „ „ 117 „
„ 11. November 1856, „ „ 370 „

Die erhaltenen Resultate gebe ich in folgender Uebersicht, in der ich den ursprünglichen Gehalt des Wassers an Schwefelwasserstoff, wie er sich am 6. November 1856 ergab, gleich 100 setze.

Nach 10 Tagen enthielt:

A.	21,8
B.	72,2
C.	66,5
D.	87,7

nach 63 Tagen enthielt:

A.	36,6
B.	52,7
C.	64,1
D.	77,8

Nach 117 Tagen enthielt:

A. . 65,1 und 63,6
B. . 53,6 und 80,4
C. 80,7
D. 85,7

Nach 370 Tagen enthielt:

A. 66,4
B. 68,5
C. 84,9
D. 93,1

Fasst man A in's Auge, die gewöhnliche Methode der Füllung, so erkennt man, dass der Gehalt des Wassers an Schwefelwasserstoff sich nach 10 Tagen auf $^1/_5$ vermindert hatte; aber bei längerem Liegen steigt derselbe allmälig wieder auf 65 % und bleibt zuletzt etwa zwischen 50 und 66 % des ursprünglichen stehen.

Um den letzteren Ausspruch noch vollständiger zu beweisen, erwähne ich noch die folgenden Versuche.

Am 15. Februar, am 8. und 29. März 1855 füllte Herr Hausverwalter Boos zu Weilbach im Auftrag Herzoglichen Finanz-Collegiums eine grössere Anzahl Krüge auf's Sorgfältigste nach gewöhnlicher Art, bezeichnete sie und legte sie in den Keller.

Von diesen Krügen öffnete ich welche am 1. August 1855, andere am 3. März 1856 und untersuchte das Wasser auf seinen Gehalt an Schwefelwasserstoff. — Die Resultate sind folgende:

1. *Krüge, gefüllt am* 15. *Februar* 1855.

a. Geöffnet am 1. August 1855, somit nach 168 Tagen.
Erster Krug enthielt 57,7 Proc.
Zweiter „ „ 55,4 „

b. Geöffnet am 3. März 1856, somit nach 383 Tagen.
Erster Krug enthielt 49,0 Proc.
Zweiter „ „ 52,0 „

2. *Krüge, gefüllt am* 8. *März* 1855.

Geöffnet am 1. August 1855, somit nach 147 Tagen.
Erster Krug enthielt 53,2 Proc.
Zweiter „ „ 52,7 „

3. *Krüge, gefüllt am* 29. *März* 1855.

Geöffnet am 1. August 1855, somit nach 125 Tagen.

Erster Krug enthielt 53,2 Proc.

Zweiter „ „ 53,9 „

Geöffnet am 3. März 1856, somit nach 339 Tagen.

Erster Krug enthielt 52,9 Proc.

Zweiter „ „ 58,1 „

Die Erklärung des eigenthümlichen Verhaltens, welches man bei dem in Krügen lagernden Wasser beobachtet, lässt sich einfach geben. Ich erinnere zuvor daran, dass das Wasser a) freien Schwefelwasserstoff, b) schwefelsaures Kali, c) organische Materien und d) freie Kohlensäure enthält.

Enthielte es nur freien Schwefelwasserstoff, so würde dieser durch die eingeschlossene Luft allmählich zersetzt, und das jetzt geruchlose Wasser würde auch beim längsten Lagern nicht wieder schwefelwasserstoffhaltig werden; aber es enthält nicht nur freien Schwefelwasserstoff, sondern auch die Bedingungen zur Neubildung desselben. Die organischen Materien reduciren nämlich bei längerer Einwirkung die schwefelsauren Salze zu Schwefelmetallen und diese setzen sich mit der vorhandenen und bei der Oxydation der kohlenstoffreichen Materien entstehenden Kohlensäure in der Art um, dass kohlensaure Salze und freier Schwefelwasserstoff entstehen. Es setzt sich somit in den Krügen derselbe Process fort, der aller Wahrscheinlichkeit nach das Weilbacher Wasser überhaupt zu einer schwefelwasserstoffhaltigen Quelle macht. — Nachdem nun der vorhandene Schwefelwasserstoff durch die Einwirkung der mit eingeschlossenen Luft nahezu zerstört ist, beginnt die Neubildung und ersetzt den verschwundenen wenn auch nicht völlig, doch mehr als zur Hälfte.

Versetzt man das Wasser, welches länger als ein Jahr gelegen hat, mit etwas Kupfervitriollösung, um den Schwefelwasserstoff zu binden, so erweist sich alsdann das Wasser, auch beim Schütteln, vollkommen geruchlos. Ich führe dies an, weil man leicht auf die Meinung kommen könnte, das auf die angedeutete Weise an Schwefelwasser-

stoff wieder reicher gewordene Wasser sei faul im gewöhnlichen Sinne des Wortes.

Von den neu versuchten Füllungsweisen hebe ich namentlich C und D hervor, lege dagegen auf B ein geringeres Gewicht, da sich seiner Anwendung im Grossen erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen würden. — Man ersieht, dass bei allen 3 Methoden die Abnahme an Schwefelwasserstoff nach 10 Tagen eine verhältnissmässig geringe ist; C, welches am meisten verlor, büsste nur $^1/_3$ ein. Auch nach 63, nach 117 und nach 370 Tagen zeigte sich das nach den neuen Methoden gefüllte Wasser ungleich reicher an Schwefelwasserstoff als das nach bisher üblicher Weise gefüllte. — Die besten Resultate gab D, etwas weniger günstige C.

Entwickelte sich aus der Weilbacher Quelle Kohlensäure, wie dies bei den Schwalbacher Quellen der Fall ist, so würde ich keinen Augenblick Anstand nehmen, die Methode D zur allgemeinen Einführung zu empfehlen; da aber in Weilbach alles kohlensaure Gas künstlich dargestellt werden muss, so dürfte es vor der Hand genügen, die Methode C zu adoptiren, nach welcher nur der obere, wasserleere Theil des Kruges mit Kohlensäure gefüllt wird. Dieselbe lässt — gut ausgeführt — den Gehalt an Schwefelwasserstoff nie unter $^2/_3$ des ursprünglichen sinken und ist ohne alle und jede Schwierigkeit auszuführen.

F. Untersuchung des weissen Schlammes, welcher sich im Quellenbassin absetzt.

Wie oben bereits mitgetheilt, setzt sich in dem Bassin, in welches das Weilbacher Wasser ausströmt, ein feiner weisslicher Schlamm ab. Es ist nicht ganz leicht, eine grössere Menge desselben in völlig reinem Zustand zu erhalten, und um den zur Analyse benöthigten zu beschaffen, musste in das Brunnenbecken längere Zeit ein Tuch gelegt werden, mit dessen Hülfe man dann den Niederschlag rein herausheben konnte. Herr Hausverwalter Boos hatte die Gefälligkeit, diese Operation anzuordnen und mir den Absatz zu übersenden. Da ich die Analyse des Wassers mit verhältnissmässig grossen Mengen desselben und

ganz umfassend vorgenommen hatte, so verzichtete ich bei der Untersuchung des Quellenabsatzes auf eine ganz specielle quantitative Analyse.

100 Theile des bei 100° C. getrockneten Absatzes bestehen aus:

In Salzsäure löslichen Stoffen	7,0
Schwefel und organischen Substanzen	89,7
Unlöslichem fixen Rückstand	3,3
	100,0

Die salzsaure Lösung gab, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und längere Zeit stehen gelassen, eine sehr geringe Menge eines bräunlich-gelben Niederschlags, in welchem geringe Spuren von Kupfer nachgewiesen wurden. — Die davon abfiltrirte Flüssigkeit lieferte, mit Ammon und Schwefelammonium versetzt, eine mässige Menge eines schwarzen, vorzugsweise aus Schwefeleisen und Spuren von Schwefelmangan bestehenden Niederschlages. Im Filtrate fanden sich grössere Mengen von Kalk und Magnesia, welche den Absatz in Form kohlensaurer Salze enthält.

Erhitzt man den mit Salzsäure erschöpften Quellenabsatz an der Luft, so verbrennt sein Hauptbestandtheil der Schwefel. Es bleibt ein durch Kohle schwarzer Rückstand, der beim Brennen weiss wird und aus Kieselsäure, sowie aus kleinen aber sehr leicht nachweisbaren Mengen von schwefelsaurem Baryt und Strontian besteht.

G. Schlussbemerkungen.

1) Die Temperatur des Weilbacher Wassers variirt nur sehr wenig in den verschiedenen Jahreszeiten. Die in verschiedenen Jahrzehnten angestellten Bestimmungen differiren ebenfalls fast gar nicht.
2) Meine neue Analyse weicht nicht erheblich ab von der 1851 von Will ausgeführten, aber sehr bedeutend von den bisher in den Badeschriften meistens mitgetheilten Analysen von Kastner und von Jung; so fanden diese z. B. den Schwefelwasserstoff 18 Mal, beziehungsweise 13 Mal so hoch als ich. — Nach meiner Ueberzeugung beruht diese Differenz nicht in

einer mittlerweile eingetretenen Veränderung der Quelle, sondern in der Mangelhaftigkeit der früher angewandten Bestimmungsmethoden.

3) Der Schwefel ist im Weilbacher Wasser ganz oder genauer fast ganz als freier Schwefelwasserstoff und nicht oder nur zu einem sehr kleinen Theile als Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium enthalten.

4) Den bereits früher bekannten Bestandtheilen des Weilbacher Wassers werden durch die neue Analyse folgende hinzugefügt:

Kohlensaurer Baryt
Borsaures Natron,
Salpetersaures Natron,
Ameisensaures, propionsaures etc. Natron.

5) Das Verhältniss zwischen kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, welches meine Analyse ergiebt, ist fast genau das, in welchem beide im Dolomit enthalten sind.

6) Das Weilbacher Wasser verändert sich leicht unter dem Einfluss der Luft, daher ist seiner Leitung zu den Bädern die grösste Sorgfalt zuzuwenden.

7) Der Gehalt des Weilbacher Wassers in nach bisher üblicher Art gefüllten Krügen nimmt anfangs ziemlich rasch ab, dann allmählich wieder zu, so dass er zuletzt auf etwa der Hälfte des ursprünglichen stehen bleibt. Durch Füllen des leeren Raumes im Krug mit Kohlensäure lässt es sich dahin bringen, dass der Schwefelwasserstoffgehalt nie unter $^2/_3$ des ursprünglichen sinkt.

8) Die Methode, den Schwefelwasserstoff der Schwefelquellen mittelst Jodlösung zu titriren, liefert — bei richtiger Ausführung — vollkommen genaue Resultate:

9) Kleine Mengen von Baryt kommen in Mineralwässern sicher viel häufiger vor, als man bisher annahm. Ich fand solche im Wiesbadener Kochbrunnen, in den Emser Quellen, im Sinter der Schwalbacher Quellen, und jetzt wieder in der Weilbacher Quelle, somit in den verschiedensten Mineralwässern.

II.
Beiträge zur Kenntniss der Fäulnissprodukte von Bierhefe.

Von
O. Hesse.

Unter den Fäulnissprodukten der Bierhefe erwähnte mein verehrter Lehrer, Herr Dr. Alexander Müller*) eine Substanz, die ihren Eigenschaften nach dem Leucin nahe kommt, aber entschieden Schwefel enthält. Wenn daher diese Substanz der trocknen Destillation unterworfen wird, so findet man unter den Produkten Schwefelwasserstoff und andre schwefelhaltige Körper, wie schon Braconnot nachgewiesen hat. Wie es scheint, ist diese Substanz, die ich provisorisch Pseudoleucin nennen will, leichter in Alkohol löslich als das Leucin. Die durch Thierkohle und mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigte Substanz bildet eine schwammige Masse, bestehend aus weissen, im trocknen Zustande, perlmutterartig glänzenden, unregelmässig begrenzten Blättchen, die bei 120° C. ohne Zersetzung getrocknet werden können. Die Elementaranalysen einer sublimirten Substanz (A), fractionirten ersten Krystallisation (B) und ebenso zweiten Krystallisation (C) gaben folgende Zahlenwerthe:

A.	I.	0,2108 Grm. gaben	0,408 Grm.	Kohlensäure und 0,1815 Grm. Wasser.
	II.	0,2200 „ „	0,0217 „	Stickstoff.
B.	III.	0,2295 „ „	0,1840 „	Wasser. Die Kohlensäure ging verloren.
	IV.	0,3160 „ „	0,0306 Grm.	Stickstoff.
	V.	0,2210 „ „	0,0395 (?) Grm.	schwefsauren Baryt.
	VI.	0,1755 „ „	0,0545 Grm.	schwefels. Baryt.
	VII.	0,2320 „ „	0,0510 „	„ „
	VIII.	0,2220 „ „	0,4300 „	Kohlensäure und 0,1945 Grm. Wasser.
	IX.	0,4865 „ „	0,9455 Grm.	Kohlensäure und 0,4490 Grm. Wasser.

*) Dies. Journ. Bd. LVII, 448.

X. 0,1760 Grm. geben 0,3460 Grm. Kohlensäure und 0,1610 Grm. Wasser.

C. XI. 0,2320 „ „ 0,2125 Grm. Wasser (die Kohlensäure ging verloren.)

XII. 0,2605 „ „ 0,0254 Stickstoff.

Zusammenstellung der Resultate:

	Sublimirte Subst.		Erste Krystallisation.						Zweite Krystallisat.			
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
C	52,8	—	—	—	—	—	—	52,8	53,0	53,6	—	—
H	9,6	—	9,7	—	—	—	—	9,7	10,2	10,2	10,2	—
N	—	9,8	—	9,8	—	—	—	—	—	—	—	9,9
S	—	—	—	—	2,5(?)	4,2	3,0	—	—	—	—	—

Behufs der Schwefelbestimmung wurde die Substanz teils mit Salpeter und kohlensaurem Natron, theils mit letzterem und chlorsaurem Kali geschmolzen. Die Kohlen- stoff- und Wasserstoffbestimmungen wurden mit chromsaurem Bleioxyd-Kali, mit vorgelegtem metallischen Kupfer vorgenommen. Es erscheint zweckmässig, nach den Chromaten erst oxydirten Kupferdrath folgen zu lassen, um die etwa sich entwickelnden Destillationsprodukte dadurch der vollständigen Verbrennung zu unterwerfen.

Indem die elementare Zusammensetzung der sublimirten Substanz ziemlich genau mit der der ersten Krystallisation übereinstimmt, so glaube ich, einigen Grund zu haben, die erste Krystallisation als die eigentlich reine Substanz betrachten zu dürfen. Bei alledem bin ich nicht in den Stand gesetzt, für dieses Pseudoleucin eine wenn auch nur empirische Formel aufzustellen. Die unmittelbar aus den Werthen resultirende dürfte ungefähr Leu_2S sein, welche:

	Verlangt.			Gefunden.
C_{26}	216	52,8	C	52,8 p. C.
H_{39}	39	9,5	H	9,6—9,7 p. C.
N_2	42	10,2	N	9,8 p. C.
O_{12}	96	23,6	S	3,0—4,2 p. C.
S	16	3,9		

Das Pseudoleucin verhält sich zu Agentien wie folgt:

Es löst sich in Salzsäure leicht auf. Die langsam verdunstete Lösung gesteht am Ende zu einem Magma von Krystallnadeln ,die in Wasser und Salzsäure löslicher sind als die ursprüngliche Substanz.

Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Zersetzun auf. Die Lösung wird bei 120° schwach gelblich gefärb

Eine concentrirte wässrige Lösung des Pseudoleuc erstarrt nicht mit concentrirter Salpetersäure. Es entstel ein Oel, das den Geruch nach Valeriansäure besitzt un aus der Lösung erhält man bei vorsichtigem Verdampfe leicht lösliche prismatische Krystalle, deren Lösung m salpetersaurem Silberoxyd einen gelblichen, krystallinische Niederschlag giebt, der ziemlich unempfindlich gege Licht ist. Das trockne Krystallpulver detonirt lebhaft bei Erhitzen unter gleichzeitiger Ausstossung von rothgefär ten Gasen, wahrscheinlich salpetriger Säure. Salpetersaur Silberoxyd und essigsaures Bleioxyd fällen aus dem Pse doleucin keinen Schwefel.

Pseudoleucin giebt mit Nitroprussidnatrium keine Fä bung.

Auf dem Platinblech erhitzt verflüchtigt sich ein Th des Pseudoleucins, während ein anderer ohne Rückst mit hellleuchtender Flamme verbrennt. Erhitzt man die Substanz in einer an beiden Enden offenen Glasröhre, sublimirt gleichfalls ein Theil, während ein andrer v kohlt und endlich verbrennt. Aendert man jedoch d Versuch in der Weise ab, dass man anstatt der Glasröh ein Glaskölbchen nimmt und erhitzt ganz vorsichtig, kann man fast das ganze Pseudoleucin sublimirt erhalte Im sublimirten Zustande bildet es eine lockere, aus pe mutterglänzenden weissen Blättchen bestehende Masse, auf kaltem Wasser schwimmt, ohne von demselben wese lich benetzt zu werden. Der Sublimationspunkt des Ps doleucins fällt nahe zusammen mit dem Schmelzpunkt erhitzt man die Substanz über den Sublimationspunkt hi aus, so zersetzt sie sich, ebenso wenn das Sublimat ein andauernden Temperatur von 220° ausgetetzt ist, es vertr aber unter starken Druck eine höhere Temperatur.

Um den Verlauf der Zersetzung durch Wärme g verfolgen zu können, setzte ich ein Glaskölbchen mit 1,3 Gr. Pseudoleucin an Inhalt, in ein Oelbad ein, dess Temperatur bestimmt werden konnte. Um den Einfluss d Sauerstoffes der im Kölbchen befindlichen Luft zu verm

en, wurde dieselbe durch Wasserstoff verdrängt. Es zeigte ich folgendes:

Bei einer Temperatur von

210° C. die Substanz war geschmolzen, schwärzte sich nd gab ein weisses Sublimat.

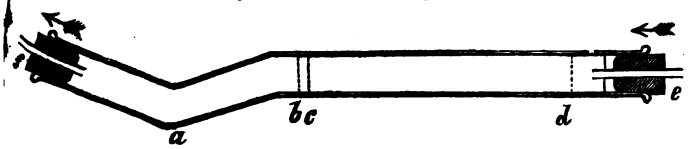
220° C. eine entweichende farblose Flüssigkeit, die ich beim Erkalten zum Theil in Krystalle umsetzte.

240° C. ein gelbes Oel.

260—270° C. vollständige Zersetzung (Kohlensäureentwickelung, ferner Entwickelung von Dämpfen, die sich an en kälteren Stellen verdichteten und jedenfalls Carbonat on Ammoniaken waren.)

280° C. ein gelb braunes Oel, das noch einige Krystalle lieferte.

Unter den Destillationsprodukten befanden sich unbedeutende Mengen Leucinsäurenitril. Zur Analyse hinreichende Mengen dieses neuen Körpers wurden durch Destillation grösserer Mengen von Pseudoleucin im Kohlensäurestrom erhalten. Der Destillationsapparat bestand in einem etwa 18″ langen starkwandigen Glasrohr,



as an dem einen Ende zu einem Knie (a) umgebogen ar. Die Füllung desselben folgt in der Weise, dass man uf die Strecke bc einen lockern Asbestpfropf und darauf is nahe an d die zu destillirende Substanz bringt. Durch in Paar Mal Aufklopfen der Röhre erzielt man über cd inen Kanal, der den Durchgang des durch e eintretenden ases, wie auch der flüchtigen Destillationsprodukte getattet. Das Rohr legt man von b nach d zu in einen iebig'schen Verbrennungsofen ein und verfährt beim rhitzen gerade so wie bei einer Elementaranalyse, nur uss man, wenn man das Pseudoleucin als Object hat, ann aufhören zu erhitzen, so bald dunkelbraun gefärbte)ele erscheinen.

Nach Vollendung der Operation findet man im vor-

liegenden Fall bei a einen Krystallbrei, während durch das Rohr f Ammoniake, die durch vorgelegte Schwefelsäure aufgefangen werden, entwichen sind.

Die im Knie a erhaltenen Produkte bestehen aus Leucinsäurenitril, kohlensauren Ammoniaken und öligen Körpern; ersteres bekommt man daraus, wenn man das Ganze mit Wasser fällt, die Fällung in Alkohol aufnimmt und die Lösung concentrirt. Das ausgeschiedene Nitril befreit man durch Aether von theerartigen Substanzen; es ist durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein zu erhalten. Die bei der Analyse dieser Substanz erhaltenen Zahlenwerthe sind folgende:

I. 0,1628 Grm. gaben mit chromsaurem Kali-Bleioxyd, unter Anwendung von metallischem Kupferdrath verbrannt, 0,3797 Grm. CO_2 und 0,1425 Grm. HO.

II. 0,1027 Grm. gab 0,0915 Grm. Pt.

	Berechnet für Leucinsäurenitril.		gefunden.
C_{12}	72	63,7	63,6
H_{11}	11	9,7	9,7
N	14	12,4	12,5
O_2	16	14,2	
	113	100	

Das Leucinsäurenitril $C_{12}H_{11}NO_2$ hat im Aeussern sehr viel Aehnlichkeit mit dem Phloridzin; es bildet eine wollige, lockere, verfilzte Masse, die aus weissen, seidenglänzenden Krystallnadeln besteht. Diese Nadeln ergeben sich bei hinreichender Vergrösserung als aus mehreren prismatischen Krystallen zusammengesetzte Prismen. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung schiesst es in concentrisch gruppirten Nadeln an, die sich im getrockneten Zustande schlecht pulverisiren lassen.

Das Leucinsäurenitril ist schwer löslich in verdünntem, leicht in absolutem Alkohol und zwar in der Kälte weniger als in der Wärme. Beim Erkalten einer gesättigten heissen alkoholischen Lösung krystallisirt das Nitril zum grössern Theil heraus. In Aether ist es wenig löslich, fast unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in heissem Wasser. Wahrscheinlich tritt im letztern Falle eine Aufnahme von Wasser ein, so dass diese Löslichkeit nur bedingt ist von der elementaren Veränderung des Nitrils. In verdünnter

Schwefelsäure löst es sich ebenfalls auf und zersetzt sich nach und nach, ebenso wie mit verdünnter Natronlauge, in welchem Falle sich Ammoniak entwickelt. Das Leucinsäurenitril sublimirt ohne zuvor zu schmelzen, ohne allen Rückstand, und verdichtet sich zu seidenglänzenden, weissen lockern Massen, die aus mikroskopisch kleinen, sternförmig gruppirten Blättchen bestehen.

Aus dem Pseudoleucin und wahrscheinlich auch aus dem Leucin erhält man eine reichlichere Ausbeute an Nitril, wenn die Destillation in einem Kohlensäure- oder Wasserstoffstrome vorgenommen wird, da dasselbe dadurch der zerstörenden Doppelwirkung der Kohle und Wärme entzogen wird. Uebrigens thut man wohl, die Destillation dann zu unterbrechen, wenn intensiv braun gefärbte Oele erscheinen; man zieht die zurückgebliebene Kohle mit absolutem Alkohol aus, verdampft die alkoholische Flüssigkeit bis zur nahen Trockne und fällt das Nitril mit kaltem Wasser aus. Man darf übrigens nicht versäumen, die concentrirte, kalte alkoholische Lösung des Leucinsäurenitrils, aus welcher man bereits die Hauptmasse als Krystalle erhalten hat, mit etwas Aether zu versetzen, weil alsdann die braunen Oele besser zu trennen sind, und die aufs Filter gebrachte Substanz mit reinem Aether auszuwaschen.

Unter den Zersetzungsprodukten finden sich ferner schwefelhaltige Oele und Schwefelwasserstoffammoniake. Behandelt man daher die vom Nitril abgelaufene wässrige Flüssigkeit mit einer Säure, so kann man unter den entwickelten Gasen SH nachweisen. Gleichzeitig aber tritt eine Entwickelung von Blausäure ein, indem unter den Zersetzungsprodukten des Pseudoleucins Cyanammonium auftritt. Die braunen theerartigen Substanzen sind sowohl löslich in Alkohol, als auch in Aether und Chloroform; aus der alkoholischen Lösung werden sie durch Wasser ausgeschieden. Sie besitzen einen höchst widerlichen Geruch, sehr erinnernd an den des Tabaksschmirgel.

Bei 240° destillirt aus diesen Massen eine ölige Flüssigkeit von gelblicher Farbe ab, auf welche alkoholische Aetzbarytlösung insofern einwirkt, als sich Ammoniak und

eine in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirende Substanz bildet. Letztere erhält man in nur geringen Mengen. Salzsäure und Platinchlorid bewirken eine rothe Färbung des Oeles. Ausser diesem destillirt noch ein tiefbraungefärbtes Oel bei 280° C. ab, das ebenso widerlich riecht als das erstere Oel. Im Destillationsgefäss bleibt eine schwarze Masse zurück, die beim Erhitzen schmilzt, im erkalteten Zustande vollkommen fest ist.

Ausser den genannten Körpern treten bei der trocknen Destillation noch Ammoniake auf. Der Gang der Analyse dieser Basen ist derselbe, den ich in einer spätern Abhandlung, die Untersuchung der bei der Fäulniss der Hefe entstandenen Basen betreffend, beschreiben werde.

Von der Gruppe der Ammoniake, deren Platinverbindungen in kochendem verdünnten Alkohol fast unlöslich sind, fanden sich nur zwei vor, nämlich Ammoniak (NH_3) und Monomethylamin ($NH_2(C_2H_3)$). Stellt man sich die Salzsäureverbindungen der gesammten Basen dar, behandelt die trocknen Salmiake mit heissem absoluten Alkohol, so bleibt Salmiak NH_4Cl zurück. Seine Platinverbindung gab in 0,2465 Grm. einen Platingehalt von 0,1085 Grm. = 44,0 p. C.; die Formel $NH_4Cl + PtCl_2$ erfordert 44,2 p. C. Pt. Versetzt man die kalte alkoholische Lösung der übrigen Salmiake mit wenig Platinchlorid, so erhält man einen Niederschlag, der zum grossen Theil aus Monomethylammoniumplatinchlorid besteht und aus dem man letzteres durch Umkrystallisiren aus höchst verdünntem Alkohol rein erhalten kann.

0,3286 Grm. gereinigter, trockner Substanz hinterliessen beim Verbrennen 0,1365 Grm. Pt = 41,5 p. C. Nach der Formel $NH_3(C_2H_3)Cl + PtCl_2$ hätten 41,6 p. C. Pt erhalten werden sollen.

Das Ammoniak sowohl als auch das Monomethylamin finden sich unter den erhaltnen flüchtigen Basen in nur geringen Mengen vertreten, in weit überwiegender Menge tritt dagegen das Monamylamin, der folgenden Gruppe angehörig, auf.

Diejenige Gruppe der Ammoniakbasen, deren Platindoppelsalze aus 80 p. C. alkoholischer Lösung durch ab-

soluten Aether fällbar sind und die sich in 20 procentig. kochenden Alkohol aufzulösen vermögen, war durch Dimethylamin, Monamylamin und Monobutylamin vertreten. Die betreffenden Platindoppelsalze krystallisirten aus der heissen Lösung beim Erkalten in goldglänzenden Lamellen heraus. Weder in den Formen, noch in den Farben der Lamellen war eine Verschiedenheit zu erkennen: Behandelt man diese Krystallisation mit kochendem 60 procentig. Alkohol, so löste sich ein Theil davon auf, während der Rückstand in ca. 20 procentig. heissen Alkohol löslich war. Es versteht sich von selbst, dass wenn man den Rückstand mit einer grossen Quantität heissen 60 procentig. Alkohols behandelt haben würde, derselbe vollständig gelöst sein würde; man kann daher auf eine vollständige Scheidung durch diese Methode nicht rechnen, jedoch giebt sie bei einiger Uebung sehr gute Resultate und führt dem vorgesteckten Ziele ausserordentlich näher, zumal, als aus vielen Versuchen, die ich angestellt habe und seiner Zeit mit dargestelltem Material wiederholen werde, hervorzugehen scheint, dass die Substituenten des Ammoniaks nicht nur der Qualität, sondern auch der Quantität nach eine Löslichkeitsänderung der betreffenden Platin- und Golddoppelsalze bedingen und dass diese Aenderungen in gewissen, jedenfalls schwer zu ermittelnden Progressionen fortschreiten.

Dimethylamin. Dimethylammoniumplatinchlorid löst sich in kochendem 20° Alkohol auf. Das Dimethylammoniumgoldchlorid krystallirte aus einer alkoholischen Lösung in concentrisch gruppirten, grünlich gelben Nadeln. Aus einer Lösung, die Monamylammoniumgoldchlorid in überwiegender Menge enthielt, konnte man es als die erste Krystallisation erhalten.

0,0583 Grm. hinterliessen 0,0295 Grm. Gold = 50,7 p. C. Au. Die Formel des Dimethylammoniumgoldchlorids verlangt allerdings 51,1 p. C. Au, doch dürfte dieses Minus vielleicht darin seinen Grund haben, dass dem Salz etwas Monamylammoniumgoldchlorid angehangen habe. Diese analysirten Nadeln reflectirten das Licht sehr gut und wurden an der Luft oder über Schwefelsäure nicht blind. Aus der Löslichkeit dieses Goldsalzes folgt, dass es kein

Ammoniak bei dem niedrigen Aequivalent enthalten konnte, in dem nur *ein* Atom Wasserstoff durch ein Aetherradikal vertreten sei, dass es also nicht Monäthylammoniumgoldchlorid sein konnte; letzteres bildet übrigens unter denselben Verhältnissen dunklere Krystalle.

Monamylamin. Monamylplatinchlorid löst sich leicht in 20procentig. schwer in 60procentig. kochenden Alkohol auf und krystallisirte aus der erkaltenden Lösung in goldglänzenden Lamellen heraus. Das Monamylammoniumgoldchlorid erhielt man gewöhnlich als goldglänzende, prächtige Lamellen von unbedeutenden Flächenausdehnungen; bei verdünnter Lösung erhielt man es in Form dünner Blättchen mit etwa 6 Mm. Seitenlänge und darüber, während es aus einer sehr concentrirten Lösung von Monamylammoniumchlorid bei plötzlicher Fällung mit Goldchlorid als ölige zähe Masse erhalten wurde, die sich langsam in der Ruhe, schnell beim Bewegen in goldglänzende Lamellen umsetzte.

Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, schwerer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heissem Wasser; ist aus einer gesättigten alkoholischen Lösung durch Wasser in Form ausserordentlich feiner Lamellen fällbar.

I. 0,7055 Grm. erster Krystallisation gaben 0,3255 Grm. Gold.

II. 0,2650 Grm. zweiter Krystallisation gaben 0,1215 Grm. Gold.

III. 0,1015 Grm. dritter Krystallisation gaben 0,0465 Grm. Gold und 0,1355 Grm. AgCl.

IV. 0,3702 Grm. gaben 0,1710 Grm. Gold und 0,4975 Grm. AgCl. (Das entsprechende Platindoppelsalz war in die Auskochung mit 60procentig. Alkohol übergegangen.)

	$NH_3(C_{10}H_{11})Cl + AuCl_3$	Gefunden.			
		I.	II.	III.	IV.
Au	46,1	46,1	45,9	45,8	46,1
Cl	32,2	—	—	33,0	33,2

Monobutylamin. Das Monobutylammoniumplatinchlorid ging merkwürdiger Weise in die 60procentig. Alkohol enthaltende Flüssigkeit vollständig über.

Aus jener Lösung wurden die Salmiake dargestellt, deren neutrale concentrirte wässrige Lösung mit Gold-

chlorid bald keinen Niederschlag mehr gab. (Die Analyse des Niederschlags ist unter IV angegeben worden). Beim langsamen Verdunsten der Lösung im Vacuum schieden sich kleine pinselförmig gruppirte Blättchen aus, am Ende jedoch plötzlich goldgelbe Tafeln, die von der ersteren Krystallisation nicht zu trennen waren. Das Monobutylammoniumgoldchlorid, das in den genannten Tafeln bestand, ist leichter löslich in Wasser als das Monamylammoniumgoldchlorid.

0,2815 Grm. dieser Substanz gaben **0,134** Grm. Au und **0,384** Grm. AgCl.

Die Formel $NH_3(C_8H_9)Cl + AuCl_3$ verlangt:

		Gefunden.
Au	47,7	47,6
Cl	34,4	33,8

Die Gruppe der Ammoniakbasen, deren Platinverbingen aus der 80procentig. alkoholischen Lösung durch absoluten Aether nicht fällbar sind, weisst ein Diamin auf, das metamer mit Monamylamin ist.

Das Goldsalz krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in quadratischen orangefarbenen Tafeln mit etwa 12 Mm. Seitenlänge, die mit Octaëderflächen combinirt zu sein scheinen.

I. **0,2470** Grm. gaben **0,1143** Grm. Au und **0,3322** Grm. AgCl.

II. **0,3300** Grm. gaben **0,2715** Grm. CO_2 und **0,102** Grm. HO.

	$NH_3(C_{10}H_{12})Cl + AuCl_3$		Gefunden.
Au	197	46,1	46,2
Cl_4	142	33,2	33,2
C_{10}	60	14,1	14,2
H_{14}	14	3,3	3,4
N	14	3,3	
	427	100,0	

Aus der Mutterlauge voriger Krystallisation wurde ein Salz erhalten, das einen Goldgehalt von 45,4 p. C. zeigte; dessen Menge aber die Untersuchung nicht gestattete.

Die Zersetzungsprodukte des Pseudoleucins sind demnach so mannigfacher Art, dass sie über die Constitution desselben nur wenig Aufschluss geben. Nicht zu verkennen ist ein enger Zusammenhang zwischen dem Pseudo-

leucin und Leucin durch die Bildung von Leucinsäurenitril; ebenso ist aus dem Leucin von Liebig und von Gössmann Butylamin erhalten worden. Unter den Basen treten die Mengen des Monomethylamin und Dimethylamin in den Hintergrund im Vergleich zu denen des Monamylamins; unentschieden bleibt die Bildung von Wasser, während Leucinsäurenitril, Ammoniak (NH_3), Methylamin ($NH_2[C_2H_3]$), Dimethylamin ($NH[C_2H_3]_2$), Monobutylamin ($NH_2[C_8H_9]$), Monamylamin ($NH_2[C_{10}H_{11}]$), ein Diamin von der Formel ($NH[C_{10}H_{12}]$) und Spuren anderer Ammoniakbasen, Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, schwefelhaltige Oele und Kohle als Zersetzungsprodukte des Pseudoleucins aufzuführen sind.

Hefenrückstände, die noch bedeutende Mengen von dem fraglichen Leucin enthielten, der trocknen Destillation unterworfen, gaben kein Leucinsäurenitril, sondern Ammoniak, Monamylamin, die erwähnten schwefelhaltigen Oele und einen Körper, der mit Ammoniak überdestillirt und aus der basischen Lösung durch Salzsäure als eine rothe, amorphe Masse fällbar ist. Dieser Körper ist nur wenig löslich in Wasser, Aether und Säuren, leicht löslich in verdünntem und absolutem Alkohol. Getrocknet bildet er eine schwarze, glänzende Masse, die sich zu einem kaffeebraunen Pulver verreiben lässt und schwefelhaltig ist.

0,1231 Grm. bei **110°** getrocknete Substanz gaben **0,3005** Grm. CO_2 und **0,0785** Grm. Wasser.

0,2207 Grm. gaben **0,0194** Grm. N.

Hieraus berechnet sich:

C	66,6	p. C.
H	7,1	„
N	8,8	„
S (u. O?)	17,5	„
	100,0	

Am Schluss will ich noch bemerken, dass aus verfaulter Hefe mehrere Körper erhalten werden, die löslicher als das Pseudoleucin sind; den einen erhält man als gut begrenzte Blättchen er hat sehr viel Eigenschaften mit Pseudoleucin gemein und scheint die Verunreinigung der zweiten fractionirten Krystallisation, deren ich am Anfang Erwähnung that, gewesen zu sein. Zwei andere Substan-

zen unterscheiden sich insofern von dem Pseudoleucin, als der eine stets als krystallinisches Pulver, der andere in grössern Rhombendodecaëdern aus der alkoholischen Lösung erhalten wird. Die Untersuchung dieser Fäulnissprodukte werde ich in einiger Zeit fortsetzen. Gleichzeitig behalte ich mir eine nochmalige Untersuchung des Pseudoleucins vor.

III.

Ueber die Zersetzung der Harnsäure.

Um durch Versuche weitere Anhaltspunkte über die muthmasslichen Zersetzungsprodukte der Harnsäure im Thierkörper zu gewinnen, hat Dr. C. Neubauer mit zwei Kaninchen experimentirt. Die Beobachtungen Liebigs über Abwesenheit der Harnsäure im Hundeharn, die Städeler's über Anwesenheit des Allantoïns in demselben Harn bei gestörter Respiration, die Lehmann's über Vorkommen der Harnsäure im Blut der Hunde und endlich die Versuche Wöhler's und Frerich's über die Umwandlung der Harnsäure und ihrer Salze im Thierkörper führten zu dem wahrscheinlichen Schluss, dass die Zersetzung der Harnsäure in naher Beziehung zur Respiration stehe, dass sie oxydirt werde und als Hauptprodukt dieser Oxydation Harnstoff liefere. (Ann. der Chem. und Pharm. XCIX, 206.)

Die zwei Kaninchen, mit denen der Verf. Versuche anstellte, wurden theils mit Brod, theils mit Mohrrüben gefüttert und bekamen mit dem Brod in 5 Tagen 12 Grm. und mit den Möhren innerhalb 2 Tagen 24 Grm. Harnsäure. Der normale Harn dieser Thiere bei rein vegetabilischer Nahrung war frisch alkalisch und durch ausgeschiedenen kohlensauren Kalk, nach einigem Stehen auch durch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia trübe, auch fanden sich stets wenige Quadratoctaëder von oxalsaurem Kalk;

ausserdem enthielt dieser Harn Schwefelsäure, Phosphorsäure (sehr wenig), Chlor und etwas Harnstoff (beide Thiere entleerten in 24 Stunden gemeinschaftlich 1,3—1,7 Grm.) Harnsäure konnte nicht aufgefunden werden.

Bei der Fütterung mit Weissbrod allein wurde der Harn der Thiere sauer, enthielt $\dot{C}a\ddot{C}$ wie früher, aber die Harnstoffmenge steigerte sich in 24 Stunden auf 2—2,5 Grm. Nach Fütterung mit Brod und Harnsäure wurde der während dieser Zeit gewonnene Urin im Wasserbad eingedampft, mit Alkohol ausgezogen und der saure Auszug eingedampft. Man erhielt eine reichliche Krystallisation von Harnstoff, auch aus der Mutterlauge davon noch etwas, und der letzte Antheil Mutterlauge wurde vergeblich auf Hippursäure und Oxalsäure geprüft.

Die in Alkohol unlöslichen Salze des Harns wurden mit Wasser ausgekocht und gaben an dieses oxalsauren Kalk, Harnsäure, Magnesia, Kali, Natron, Schwefel-, Salz- und Phosphorsäure ab, aber keine Spur Allantoïn. Der im Wasser unlösliche Rückstand enthielt nur Phosphate von Kalk und Magnesia. Die Erscheinung, dass oxalsaurer Kalk in einer wässerigen Lösung neben Phosphaten und harnsauren Salzen sich befand, beruht auf der Löslichkeit der Harnsäure in phosphorsaurem Natron, wodurch saures Natronphosphat und harnsaures Natron sich bilden und diese Flüssigkeit löst oxalsauren Kalk, denn man kann sie mit sehr verdünnten Chlorcaliumlösungen und oxalsaurem Ammoniak versetzen, ohne dass ein Niederschlag entsteht, und aus dem heissen klaren Filtrat sondern sich schön krystallisirtes harnsaures Natron und etwas Kalkoxalat aus.

Aus den angeführten Thatsachen kann eine Zunahme des normalen Kaninchenharns an Oxalsäure in Folge der genossenen Harnsäure nicht erschlossen werden und da nur eine Vermehrung des Harnstoffs sich deutlich zeigte, so schliesst der Verf., dass die Harnsäure in Kohlensäure und Harnstoff sich zerlegt habe.

Nachdem die Thiere eine Zeitlang ihr gewöhnliches Futter, Mohrrüben, Gras etc. genossen und der Harn dabei

in 24 Stunden durchschnittlich 1,34 Grm. Harnstoff enthalten hatte, wurde ihnen mit den Mohrrüben in 2 Tagen 24 Grm. Harnsäure beigebracht. Der Harn behielt seine alkalische Reaction und hatte in den ersten drei Tagen einen Gehalt von 20 Grm. Harnstoff innerhalb dreimal 24 Stunden, die folgenden Tage aber seinen normalen Gehalt von 1,28—1,39 Grm. in je 24 Stunden. Zieht man den normalen Gehalt an Harnstoff während dreier Tage (= 4,02 Grm.) von den 20 Grm. ab, so ergiebt sich ein Ueberschuss von 15,98 Grm., welche Grösse beinahe diejenige Menge (17,13 Grm.) erreicht, welche 24 Grm. Harnsäure liefern sollten, unter Voraussetzung, dass dieselbe nur in Kohlensäure und Harnstoff zerfällt. Auch in diesem Harn liess sich die Oxalsäure nur spurenweis nachweisen aber der Verf. stellt nicht in Abrede, was ja auch Wöhler's und Frerich's Versuche anzeigen, dass harnsaure Salze Oxalsäure liefern können, wenn der Oxydationsprocess eine Verzögerung erleide. Die andern Salze des Harns bestanden aus kohlensaurem Kalk und Erdphosphaten. Die Umwandlung der Harnsäure in Harnstoff und Kohlensäure lässt sich mit Uebergehung der Phasen, die man künstlich festhalten kann, in dem Alloxan, der Parabansäure, Oxalursäure und Oxalsäure, folgendermassen darstellen:

$$\underbrace{C_{10}H_4N_4O_6}_{\text{2 Aeq. Harnsäure.}} + 4\dot{H} + 6O = \underbrace{C_4H_8N_4O_4}_{\text{3 Aeq. Harnstoff.}} + 6\ddot{C}$$

Eine Oxydation, wie sie durch Bleisuperoxyd eintritt, scheint die Harnsäure im Thierkörper nicht zu erleiden, denn in dem Kaninchenharn konnte keine Spur Allantoïn entdeckt werden; übrigens scheint selbst das in Substanz genommene Allantoïn in Kohlensäure und Harnstoff zu zerfallen, denn Wöhler und Frerichs konnten nichts davon im Harn nachweisen.

Der Verf. hat einige Versuche angestellt, die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Harnsäure zu studiren. Wenn 5 Grm. Harnsäure, in viel kaltem Wasser vertheilt, mit einer Lösung von 2,35 Grm. KO, Mn_2O_7 allmählich vermischt werden, so scheiden sich aus dem er-

hitzten klaren Filtrat beim Abdampfen zuerst kohlensaures und oxalsaures Manganoxydul und weiterhin eine gelbliche Masse von harnsaurem Kali nebst etwas Mangansalz aus, die letzte Mutterlauge aber liefert einen gummiartigen sehr deliquescirenden Rückstand, der unter Hinterlassung von oxalsaurem Manganoxydul an Alkohol Allantoïn, ein wenig Harnstoff und eine mit Bleiessig fällbare Säure abgiebt, die viel Stickstoff enthält, mit salpetersaurem Silberoxyd einen weisslichgelben in der Kochhitze sich schwärzenden Niederschlag gab und die vielleicht mit Schlieper's Lantanursäure oder mit der durch Gährung aus Allantoïn von Wöhler erhaltenen Säure identisch ist.

Als 10 Grm. saures harnsaures Natron in Wasser vertheilt mit einer kalten Lösung von 4 Grm. KO,Mn_2O_7 behandelt wurden, erhielt man aus der mit Essigsäure neutralisirten alkalischen Flüssigkeit, die wie oben von der ausgeschiedenen Manganverbindung abfiltrirt war, einen Rückstand beim Verdampfen, der an Alkohol Allantoïn, Oxalsäure und die eben erwähnte syrupartige Säure abgab, während der in Alkohol unlösliche Antheil aus oxalsauren Salzen nebst etwas Mangan bestand.

Als 5 Grm. Harnsäure, mit Wasser zu Brei angerührt, in eine kochende Lösung von 10 Grm. KO,Mn_2O_7 auf einmal eingetragen wurden, entwich sehr stürmisch Kohlensäure nebst etwas Ammoniak und das manganfreie alkalische Filtrat gab, zur Trockne verdampft, an Alkohol viel Harnstoff ab. Der Rückstand bestand aus oxalsaurem und kohlensaurem Kali, keine Spur Allantoïn oder syrupartige Säure war zu entdecken. Dass der Harnstoff der kräftigen Oxydation des KO,Mn_2O_7 widersteht, hat schon Gregory bemerkt (s. dies. Journ. XXII, 373); wenn man aber Salzsäure zu der Mischung setzt, so verwandelt er sich in Kohlensäure und Ammoniak.

Ausser den bisher angeführten Zersetzungsprodukten erhielt der Verf. auch einmal die von Gregory zuerst beobachtete krystallisirte Säure, als er 1 Th. mit Wasser zu Brei angerührte Harnsäure auf einmal in eine bis 46° C. erwärmte Lösung von 1 Th. übermangansaurem Kali

eintrug. Ueberhaupt sind die Zersetzungsprodukte der Harnsäure sehr wechselnd je nach Concentration, Temperatur und Menge des oxydirenden Mittels.

IV.

Ueber einige Benzoylverbindungen.

Die Verbindungen der Benzaminsäure mit Basen und die der bis jetzt noch nicht dargestellten Bibenzaminsäure hat Dr. C. Voit (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 100) untersucht. Der Verf. schlägt vor, die zu Missverständnissen Anlass gebenden Benennungen beider Säuren zu vertauschen mit *Amidobenzoësäure* und *Biamidobenzoësäure*, da sonst nur zweibasige Säuren Aminsäuren bilden.

Die zur Darstellung der *Amidobenzoësäure* erforderliche Nitrobenzoësäure gewann der Verf. durch gelindes Erwärmen von geschmolzener Benzoësäure in einem Gemisch von 2 Th. concentrirter Schwefelsäure und 1 Th. Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. Bei Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken aus, die nichts als Nitrobenzoësäure sind, wie die Analyse ihres Barytsalzes lehrte. Man erhält diese Säure auch, wenn in das Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure Chlorbenzoyl eingetropft wird.

Durch Kochen mit Schwefelammonium wurde die Nitrobenzoësäure in Amidobenzoësäure übergeführt, welche bei Zusatz von Salzsäure zu der eingedampften Flüssigkeit als salzsaure Verbindung in warzenförmig-gruppirten Nadeln sich ausschied. Diese diente zur Darstellung der nachgenannten Salze und zwar zuerst des Barytsalzes.

Amidobenzoësaures Natron wurde durch Zersetzung von Glauberssalz mit dem amidobenzoësauren Baryt erhalten; es ist sehr leicht in Wasser löslich und fällt daraus durch Alkohol als weisser Krystallbrei, der bei 100° aus $\dot{N}aC_{14}H_6NO_3 = \dot{N}aC_{14}\overset{H_4}{NH_2}O_3$ besteht.

Das *Barytsalz*, $\dot{B}aC_{14}H_6NO_3$, durch Absättigung der salzsauren Amidobenzoësäure mit kohlensaurem Baryt erhalten, scheidet sich bei gewisser Concentration in blassröthlichen Prismen aus, die durch Thierkohle nicht völlig farblos werden, aber ein rein weisses Pulver geben und bei 100° obige Formel haben.

Das *Strontiansalz*, $\dot{S}rC_{14}H_6NO_3 + 2\dot{H}$, durch Zersetzung des vorigen Salzes mit Schwefelsäure und Absättigung der Lösung mit Strontianhydrat erhalten, bildet blassrothe, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Prismen, die sehr leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind und bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Das *Kalksalz*, durch Kochen der salzsauren Amidobenzoësäure mit Kalkmilch dargestellt, bildet weisse an der Luft roth werdende Nadeln, die aus Alkohol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet aus $\dot{C}aC_{14}H_6NO_3$ bestehen.

Das *Magnesiasalz*, $\dot{M}gC_{14}H_6NO_3 + 7\dot{H}$, durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz gewonnen, grosse durchsichtige Prismen, die sich an der Luft rasch zersetzen.

Die *Binitrobenzoësäure* erhält man nur durch langes Kochen von Benzoësäure in einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure. Wenn keine rothen Dämpfe mehr entweichen, scheidet sich die Säure beim Erkalten in glänzenden Krystallen fast vollständig aus. Erhitzt man jedoch länger fort, so entwickeln sich zum Husten reizende Dämpfe und aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit krystallisirt auch die Säure gefärbt. Die Binitrobenzoësäure ist in kaltem und heissem Wasser viel schwerer löslich als die Nitrobenzoësäure, in kohlensaurem *Natron* löst sie sich mit rother Farbe, das *Barytsalz* bildet gelbliche Warzen, bei 100° $= \dot{B}aC_{14}\overset{H_3}{(NO_4)_2}O_3$.

Das *binitrobenzoësaure Aethyloxyd* entsteht beim Erwärmen der Säure mit Weingeist und Schwefelsäure, bildet ölige Tropfen, die kalt starr werden und krystallisirt aus Weingeist in langen seidenglänzenden Nadeln. Dieser Aether

giebt mit weingeistigem Ammoniak eine blutrothe Lösung, aus der sich bei gehöriger Concentration *Binitrobenzamid* in schwach gelblichen Krystallen von Fettglanz ausscheidet. Diese lösen sich wenig in kaltem, etwas mehr in heissem Wasser zu einer bittern neutralen Flüssigkeit, schmelzen bei 130° und zersetzen sich bei höherer Temperatur. Die ammoniakalische Lösung fällt nicht salpetersaures Silberoxyd. Die Analyse lieferte Zahlen, welche, im Kohlenstoff etwas zu hoch, zu der Formel $C_{14}H_5N_2O_{10}$ führen.

Die *Biamidobenzoësäure* wurde durch Behandlung der heissen ammoniakalischen Lösung der Binitrobenzoësäure mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Aus der mit Salzsäure übersättigten Lösung setzten sich mit der Zeit grüne Krystalle von der salzsauren Verbindung der Säure ab, die sich schwierig reinigen lassen. Am besten erhält man die isolirte Säure aus der schwefelsauren Verbindung durch Digestion mit kohlensaurem Baryt. Die farblose Lösung giebt, zuletzt über Schwefelsäure verdampft, kleine grünliche Prismen, die in Wasser leicht, auch in Alkohol und Aether löslich sind, ohne Geschmack und Reaction auf Pflanzenfarben, bei 195° schmelzen und sich schwärzen.

Mit Basen verbindet sich diese Säure nicht, daher sie mit Unrecht eine Säure genannt wird, aber mit Säuren liefert sie gut krystallisirende Verbindungen. Es zeigt sich also hier, wie beim Anilin, dass wenn Amid mehr als 1 Aeq. Wasserstoff in einer starken Säure, wie es die Benzoësäure ist, vertritt, das Product basische Eigenschaften bekommt, während die Amidobenzoësäure noch eine Säure ist, wenn auch nur eine schwache.

Salzsaure Biamidobenzoësäure erhält man am reinsten durch directe Vermischung der beiden Bestandtheile. Wenn sehr concentrirte Lösungen angewendet werden, scheiden sich sogleich weisse Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren rein werden. In Wasser sind sie sehr leicht, in Weingeist und Aether auch löslich, die wässerige Lösung zersetzt sich freiwillig unter Abscheidung schwarzer Farben. Die trockne Verbindung, $C_{14}\overset{H_4}{(NH_2)_2}O_4 2HCl$, schmilzt beim Erwärmen, zersetzt sich hierauf und giebt Anflug von

Salmiak. Mit Platinchlorid gibt sie ein leicht lösliches Salz, das anscheinend aus gleichen Aequivalenten beider besteht.

Schwefelsaure Biamidobenzoësäure, $C_{14}\overset{H_4}{(NH_2)_2}O_4 2\dot{H}\ddot{S}$, durch Lösung der vorigen Verbindung in verdünnter Schwefelsäure dargestellt, schiesst in bräunlichen Tafeln an, die durch Umkrystallisiren aus Weingeist fast farblos werden, in Wasser leicht, in Weingeist etwas schwerer sich lösen, und in Lösungen sich leicht zersetzen, daher die letzteren in durchfallendem Lichte bräunlich, in reflectirtem grasgrün erscheinen. Zusammensetzung in 100 Th.

	Gefunden		Berechnet
C	34,33	33,55	33,60
H	4,65	4,93	4,00
N	11,29	10,94	11,20
$\ddot{S}$	32,25	32,68	32,00

Die *salpetersaure* Verbindung bildet dunkel gefärbte Krystalle.

Die *essigsaure* zersetzt sich beim Abdampfen unter Abscheidung eines braunen Pulvers, gibt aber bei weiterem Verdunsten des Filtrats bräunliche Prismen.

Die *oxalsaure* Verbindung schiesst aus der mit Oxalsäure verdunsteten salzsauren in braunen Nadeln an.

Es gelang weder durch Jodäthyl ein weiteres Substitutionsprodukt aus der Biamidobenzoësäure zu erhalten, noch eine der Oxybenzoësäure (S. dies. Journ. LXIII, 374) analoge Verbindung durch längere Behandlung mit salpetriger Säure.

V.

Ueber einige Schwefelcyanverbindungen.

F. C. Claus hat einige Lücken ausgefüllt, welche Meitzendorff in seiner ausführlichen Abhandlung über die Rhodanmetalle gelassen hatte. Das Resultat seiner

tersuchung ist folgendes (Ann. d. Chem. und Pharm. IX, 48.):

Eisenschwefelcyanür, $FeC\ddot{y} + 3\dot{H}$, scheidet sich aus einer luftleeren Raume verdunsteten Lösung von Claviersaidraht in höchst concentrirter Schwefelcyanwasserstoffre aus. Die grossen intensiv grünen schief rhombischen smen sind, wie ihre Lösung, äusserst empfindlich gei Sauerstoff und färben sich leicht roth, sie lösen sich ht in Wasser, Alkohol und Aether, schmecken bitter tenhaft und zerlegen sich in der Hitze unter Entwickeg von Schwefelwasserstoff. Die Analyse ergab für dieben aus der Bestimmung des Eisenoxydes und der wefelsäure der mit Salpetersäure oxydirten Substanz gende Zahlen in 100 Th.

Fe	23,56
S	27,44

d daraus sollte sich nur die Formel $FeC\ddot{y} + 3^1/_2\dot{H}$ behnen; aber der Verf. hat die oben aufgestellte Formel rgezogen, weil die Schwefelcyanüre der Magnesiagruppe össtentheils 3 At. $\dot{H}$ enthalten und durch mangelhaftes ·ocknen leicht $^1/_2$ At. $\dot{H}$ anhängend geblieben sein kann.

Eisenschwefelcyanid erhält man in kleinen würfelähnlien Krystallen $FeC\ddot{y}_3 + 3\dot{H}$, wenn 2 Atome wasserfreies senoxyd im Gemenge mit 1 Atom Rhodankalium einige Zeit it starkem Weingeist digerirt und das Filtrat über Schwelsäure verdampft wird. Die dunkelschwarzrothen Krystalle ıben einen messinggrünen metallischen Glanz, sind ziemh luftbeständig, geben jedoch in den Aufbewahrungsefässen mit der Zeit, wie das Kupferrhodanid, einen gelen Anflug. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol ıd Aether, die ätherische Lösung reducirt sich am Licht ı grünem Rhodanür (auch die alkoholische Lösung entrbt sich am Licht W.)

Wird eine concentrirte Lösung der Krystalle mit viel asser verdünnt, so entfärbt sie sich sogleich, während erdünnen mit Alkokol dies nicht bewirkt. In der farbsen Lösung findet sich ein sehr fein vertheiltes gelbes

Pulver, eine basische Verbindung von Eisenoxyd mit einem Zersetzungsprodukt des Schwefelcyans, freie Schwefelcyanwasserstoffsäure, Blausäure und Schwefelsäure, als Hauptbestandtheil jedoch Eisenschwefelcyanür. Auch Meitzendorff bemerkte diese Zersetzung, wenn Eisenoxydhydrat mit verdünnter Rhodanwasserstoffsäure erhitzt wurde.

Trotz alledem bleibt Schwefelcyan immer noch das empfindlichste Reagens für Eisenoxydverbindungen in sehr verdünnter Lösung, wenn die Lösung nur mit Salzsäure angesäuert ist. Dieser scheinbare Widerspruch beruht nach dem Verf, augenscheinlich auf den veränderten Quantitäten, unter denen einerseits die Zersetzung, andererseits die rothe Färbung (die Reaction) eintritt. Im letztern Fall nämlich kommt viel Schwefelcyanverbindung mit wenig Eisenoxydsalz in Berührung und macht das Eisenrhodanid beständig. Der Verf. hat die Empfindlichkeit der Reaction geprüft und fand, dass in einer Flüssigkeit noch $^1/_{1000000}$ Eisen erkannt werden kann, wenn man von oben in das Probeglas hinein auf eine weisse Unterlage sieht, $^1/_{500000}$ Eisen gibt noch ein intensiv rosenrothe Farbe und diese wird nicht aufgehoben durch Salz-, Schwefel-, Salpeter-, Bor- und Fettsäure, aber durch viel concentrirte Salpetersäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Milchsäure, besonders Oxal- und Phosphorsäure. Beträchtlicher Zusatz von Salzsäure bringt die ursprüngliche Reaction wieder hervor, nur nicht bei Anwesenheit von Oxal- oder Phosphorsäure. Die Salpetersäure kann Anlass zu Täuschungen geben. Verdünnte Säure hindert im Allgemeinen die Reaction nicht, starke Säure bei Anwesenheit von wenig Rhodanid zerstört dieses sogleich; ist aber viel Schwefelcyankalium vorhanden und gar kein Eisensalz, so veranlasst starke Salpetersäure eine rothe Färbung, die bald in Citronengelb übergeht.

Das *Rhodankobalt* $\overset{\cdot\cdot}{Co}Cy$ erhielt der Verf. wie Grotthus in schönen dunkelvioletten Prismen.

Die Ansicht Bucktons, dass die Verbindungen des Schwefelcyanplatins mit andern Schwefelcyanmetallen eigenthümliche zusammengesetzte Radicale Cy_2S_4 und Cy_2S_6

enthalten (s. dies. Journ. LXIV, 65), theilt der Verf. nicht, da jene Verbindungen sich durchaus so zersetzen, wie andere Doppelsalze der Haloïde: es sind alle Bestandtheile in ihnen durch die gewöhnlichen Reagentien nachzuweisen und abzuscheiden, die Platinschwefelcyanwasserstoffsäure ist keine stärkere Säure als die Rhodanwasserstoffsäure selbst, während die metallhaltigen elektronegativen Cyanverbindungen stärker sind als Blausäure.

Die eigenthümliche Zersetzung des Kalium-Platinschwefelcyanids, durch Salpetersäure, welche Buckton erwähnt, hat auch der Verf. schon früher beobachtet, ohne sie gründlich studirt zu haben. Sehr concentrirte rauchende Salpetersäure verwandelt das genannte Doppelsalz unter Entwicklung von Stickoxyd und Kohlensäure in ein orangefarbiges Pulver, welches bei fortgesetzter Oxydation allmählich farblos wird. Gefärbt ist es ein Gemenge des farblosen Körpers mit Schwefelcyan Liebig's. Die farblose Substanz ist eine Säure, die aus Platin, Cyan und Sauerstoff besteht, wenn sie acht Tage lang mit stets erneuerter Salpetersäure digerirt worden, bis sie keinen Schwefel mehr enthält. In der sauren Lösung findet sich kein Platin, sondern nur Schwefelsäure, schwefelsaures Kali und Salpetersäure. Der farblose Körper ist fast unlöslich in Wasser, reagirt sauer, wird von den stärksten Säuren nicht angegriffen, löst sich in concentrirter Kalilauge und wird daraus durch Säure wieder gefällt. So weit die nicht eben zuverlässigen Analysen einen Schluss erlauben, besteht die Säure aus Pt_2, Cy, O. Weitere Untersuchungen sind darüber erforderlich.

VI.

Die oxalsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden.

Um das Widersprechende in den bisherigen Angaben über die Oxalate der Alkalien und alkalischen Erden zu berichtigen und das Wahre zu bestätigen haben A. Souchay und E. Lenssen (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 31) die nachstehenden Untersuchungen ausgeführt, indem sie die durch Berzelius und Dumas genau studirten Kali- und Ammoniak-Oxalate ausser Acht liessen. Sie haben die Säure als zweibasige betrachtet, $\dot{H}_2C_4O_6$, und darnach die Formeln eingerichtet.

I. *Oxalate des Natrons.*

1. *Neutrales Salz.* Um dieses Salz rein zu erhalten, trägt man in die siedende Oxalsäurelösung die Lösung des kohlensauren Natrons ein, wobei sich ein sandiges Pulver ausscheidet. Sättigt man kalte Lösung so fällt stets zweifach kohlensaures Natron mit nieder, welches vom Oxalat umhüllt schwer zu entfernen ist. Die Löslichkeit des Salzes fanden die Verff. wie Pohl (s. dies. Journ. LVI, 216) nämlich 1 Th. Salz in 31,1 Th. Wasser von + 15° C. und in 15,8 Th. siedendem. In Aether und Weingeist ist das Salz unlöslich. Die wässerige Lösung desselben reagirt im Kochen alkalisch. Die Zusammensetzung desselben ist $\dot{N}a_2C_4O_6$. Auf keine Weise konnte ein Salz mit Krystallwasser erhalten werden und die Verff. vermuthen, dass Thomson und Bérard ein mit zweifach kohlensaurem Natron verunreinigtes Salz untersucht haben.

2. *Saure Salze.*

A. *Zweifach oxalsaures Natron*, auf die bekannte Weise dargestellt verliert im Vacuo nichts an Gewicht, bei 160° C. dagegen nicht 14,64 p. C. Wasser, wie Graham angiebt, sondern es zersetzt sich schon und gibt Oxalsäure ab. Bei 100° C. verliert es 13,84 p. C. = 2 Aeq. Wasser.

ie kleinen harten luftbeständigen Krystalle lösen sich in
),3 Th. Wasser von 15°,5 C. und in 4,7 Th. siedendem,
e Lösung setzt beim Erkalten nichts ab, wenn sie nicht
:schüttelt oder umgerührt wird. In Aether lösen sie sich
cht, in 80procentigem Weingeist nur spurenweis. Sie
:stehen wie bekannt aus $(\dot{N}a\dot{H})\ C_4O_6 + 2\dot{H}$.

B. *Vierfach oxalsaures Natron* scheint nach den Verff. cht zu existiren, denn es bildet sich weder wenn zum :utralen Salz 3 At. Säure gesetzt werden, noch wenn 1 eq. NaCl oder $\dot{N}a\ddot{S}$ mit 4 Aeq. Säure vermischt wird. tets scheidet sich nur das zweifach saure Salz aus.

3. *Doppelsalze des oxalsauren Natrons* mit oxalsaurem :ali oder Ammoniak zu gewinnen, gelang nicht. Das :alz, welches Wenzel als solches mit Kali und Ammo- :iak erwähnt, besteht aus oxalsaurem Ammoniak und ent- :ält nur 0,9 p. C. Kali.

II. *Oxalate des Baryts.*

1. *Neutrales Salz.* Aus kalter Lösung durch doppelte Zersetzung erhalten bildet dasselbe ein trocknes krystalli- nisches Pulver, $\dot{B}a_2C_4O_6 + 2\dot{H}$, welches sich in 2590 Th. :alten und 2500 Th. heissen Wassers, leichter dagegen in :almiakhaltigen und noch leichter in Essigsäure haltendem öst, am leichtesten jedoch in Oxalsäure, wobei das Bioxa- at entsteht. Bei 100° verliert das Salz 1 Aeq. Wasser nd besteht aus $\dot{B}a_2C_4O_6 + \dot{H}$; dieselbe Zusammen- :etzung hat auch sowohl der Niederschlag aus kochenden Lösungen von Chlorbarium und oxalsaurem Ammoniak, als auch das krystallinische Pulver, welches sich ausschei- det, wenn eine concentrirte kalte Lösung von 25 Th. krys- tallisirtem Chlorbarium mit 2 Th. Oxalsäurelösung langsam vermischt wird (Wicke). Dieses Salz verliert sein Wasser erst bei 150°.

2. *Saures Salz.* Wenn 1 Aeq. BaCl + 2Ḣ, in Wasser gelöst, mit 2 Aeq. krystallisirter Oxalsäure vermischt wird, so scheiden sich bald glänzende Nadeln von saurem oxal- :auren Baryt aus $(\dot{B}a\dot{H})\ C_4O_6 + 2\dot{H}$, welche bei 100° 1 Aeq. Wasser verlieren und dann die von Clapton und Wicke

(s. dies. Journ. LVII, 369 und LXII, 312) angegebene Zusammensetzung haben. Bei 125° C. entweicht das zweite Atom Krystallwasser und bei 140° Oxalsäure. 1 Th. Salz braucht 392 Th. Wasser von 17° C. zu seiner Lösung. In heissem Wasser zersetzt es sich zu neutralem Salz und dasselbe findet statt, wenn zu seiner wässerigen Lösung Alkohol gefügt wird (gegen Wicke).

III. *Oxalsaure Magnesia*

erhält man nur rein, wenn die Säure durch kohlensaure Talkerde neutralisirt und das dabei gebildete sandige Pulver mit kaltem Wasser ausgewaschen wird. Fällt man Magnasiasalze durch oxalsaures Kali, so enthält der Niederschlag stets Kali.

Das Salz besteht aus $\dot{M}g_2C_4O_6 + 4\dot{H}$, verliert bei 100° kaum $^1/_6$ Aeq., bei 140° kaum 1 Aeq. Wasser, bei 150° alles Wasser, zersetzt sich aber auch schon. Es löst sich in 1500 Th. kaltem (16°) und 1300 Th. siedendem Wasser, liefert bei der Lösung in heisser Salzsäure kein saures Salz und beim Glühen kohlefreie Magnesia. Mit Essigsäure versetzte Magnesiasalze werden durch oxalsaures Ammoniak rasch gefällt, der Niederschlag enthält aber geringe Mengen Ammoniaks.

Oxalsaure Kali-Magnesia erhielten die Verf. von dem Ansehen und der Zusammensetzung, wie Kayser dafür angiebt $(\dot{K}\dot{M}g)C_4O_6 + 6\dot{H}$. Bei 100° verliert das Salz 18,64 p. C. = 4 Aeq. (gefunden 19,5 p. C.)

OxalsaureNatron-Magnesia scheint nicht zu existiren, wenigstens lösen siedende Lösungen von oxalsaurem Natron nur Spuren des Talkerdesalzes auf.

Oxalsaure Ammoniak-Magnesia scheidet sich, in mannichfachen aber stets stöchiometrischen Verhältnissen mit oxalsaurem Ammoniak verbunden, aus verdünnten, mit freiem Ammoniak vermischten Lösungen der betreffenden Salze aus und zwar in festen, an der Gefässwand haftenden Krystallrinden, die sich beim Auflösen in Wasser durch ausscheidende oxalsaure Magnesia trüben.

A. Wenn 1 Aeq. mit Ammoniak stark versetzte Magnesialösung mit Chlorammonium bis zur Lösung des Nie-

derschlages und darauf mit 2 Aeq. oxalsaurem Ammoniak vermischt wird, so scheidet sich nach längerem Stehen ein Doppelsalz von der Formel $2([\dot{M}g\dot{N}H_4]C_4O_6) + 5([\dot{N}H_4]_2C_4O_6) + 18\dot{H}$ aus.

	Berechnet.	Gefunden.		
$\dot{M}g$	3,93	3,96	3,91	3,92
C_4O_6	49,51	49,50	49,56	—
$\dot{N}H_4$	30,65	—	—	30,41

B. Vermischt man gleiche Aequivalente des Magnesiasalzes und Ammoniakoxalats, so besteht das Doppelsalz aus $5([\dot{M}g\dot{N}H_4]C_4O_6) + 4([\dot{N}H_4]C_4O_6) + 24\dot{H}$.

	Berechnet.	Gefunden.
$\dot{M}g$	7,68	7,70
C_4O_6	49,77	49,61
$\dot{N}H_4$	25,98	25,99

C. Das Doppelsalz $(\dot{M}g\dot{N}H_4)C_4O_6 + 2([\dot{N}H_4]C_4O_6) + 8\dot{H}$ wird stets erhalten, wenn in siedendem neutralen oxalsauren Ammoniak frisch gefälltes Magnesiaoxalat bis zur Sättigung aufgelöst wird. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten warzenförmige emailweisse Krystallkrusten aus, die an der Luft verwittern und nur in Ammoniaksalzen sich klar auflösen, bei 100° etwas über 6 Aeq., bei 120° 7 Aeq. und bei 140° alles Wasser verlieren, dabei sich aber auch zu zersetzen beginnen.

D. Aus der Mutterlauge des zuletzt genannten Salzes setzen sich nach Hinzufügung von etwas Wasser und Ammoniak in der Kälte allmählich milchweisse Krusten ab, $(\dot{M}g\dot{N}H_4)C_4O_6 + 3.([\dot{N}H_4]_2C_4O_6) + 8\dot{H}$, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

Die Verbindung von Brandes $(\dot{M}g\dot{N}H_4)C_4O_6 + \dot{M}g_2C_4O_6 + 2\dot{H}$ konnten die Verfasser nicht erhalten, sondern nur Krystalle von oxalsaurer Magnesia, denen etwas Ammoniakoxalat anhing.

Die genannten Doppelsalze wurden folgendermassen analysirt: Die Magnesia bestimmte man durch Glühen, die Oxalsäure in der schwefelsauren Lösung durch über-

mangansaures Kali (titrirend), das Ammoniak durch Ab(destilliren vermittelst Kalkmilch und Auffangen in titrirter Schwefelsäure und Rücktitrirung mit Natronlauge.

VII.
Notizen.

1) *Ueber die Ammoniakbasen im peruanischen Guano.*

Von O. Hesse.

Die Entstehungsweise des Guano, so wie der eigenthümliche Geruch desselben, legten die Vermuthung nahe, dass Kohlenwasserstoff-Ammoniake diesen Geruch bedingen möchten, obwohl derselbe auch von einer Fettsäure, die nach ihren Reactionen Buttersäure zu sein scheint, bedingt sein könnte. In dem Ammoniak von 15 Pfund Guano konnten aber nur Spuren von zwei Aminbasen nachgewiesen werden. Die salzsaure Verbindung des einen bildete mit Goldchlorid versetzt nach dem Verdampfen der Flüssigkeit im Vacuum ein Salz, das, dem Geruche nach zu urtheilen, den die entbundene Base verbreitete, das Monamylammoniumgoldchlorid war, während die des andern mit Goldchlorid unter gleichen Umständen oktaëdrische Krystalle von orangerother Farbe bildete, die nach ihrem Löslichkeitsverhältniss zu schliessen, das Goldsalz eines Triamins excl. Trimethylamins waren.

2) *Trimethylamin im Safte der Runkelrübenblätter.*

Von O. Hesse.

Behandelt man den frischen Saft der Runkelrübenblätter mit Kali bis zur basischen Reaction, so entwickelt sich Ammoniak von eigenthümlichem Geruche. Die Untersuchung, welche ich in Gemeinschaft mit Herrn

Schickedantz ausführte, zeigte, dass es in der Hauptsache Ammoniak war, dem aber Amine und namentlich Trimethylamin beigemengt und die Ursache des peneranten Geruchs waren. Das Goldsalz des Trimethylammoniumchlorids gab bei der Analyse folgende Resultate: 0,2308 Grm. getrockneter Substanz gaben 0,1136 Grm. Gold = 49,2 p. C. Au und 0,33 Grm. AgCl = 35,4 p. C. Cl. Aus diesen Werthen, so wie aus dem Verhalten des Goldloppelsalzes zu Lösungsmitteln, des Platinsalzes in der alkoholischen Lösung zu absolutem Aether und dem Heringsgeruch der Base ergiebt sich das Vorhandensein des Trimethylamins. Ausserdem fand sich eine Base vor, deren Goldsalz das Ansehen von Monamylammoniumgoldchlorid hatte, eine andere bildete in ihrer Chlorverbindung mit Goldchlorid bedeutende Krystalle von orangerother Farbe.

---

3) *Neues Platinsalz.*

Wenn man eine salzsaure Lösung von Platinchlorür mit Ammoniak fällt und das ausgeschiedene Magnus'sche Salz mit der überstehenden Flüssigkeit sammt überschüsschüssigem Ammoniak kocht, also in Ammon-Platinammoniumchlorür (Reiset's erster Base Chlorid) verwandelt und diese Lösung verdampft, so scheidet sich nach Chr. Grimm (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 95) gleichzeitig mit und nach dem letzteren Salz eine rothe Verbindung aus, die in heissem Wasser nicht unverändert farblos sich löst, in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak vollständig, in Alkohol gar nicht löslich ist und aus Pt, N_2, H_4, Cl_2 besteht, in 100 Theilen:

	Gefunden.	Berechn.
Pt	48,25	48,21
Cl	34,97	34,69

Der Verf. construirt daraus die rationelle Formel:

$$\left.\begin{matrix}Pt\\H_2\end{matrix}\right\} NCl + NH_4Cl,$$

lässt aber dieselbe vorläufig noch zweifelhaft, da das Salz in der Kälte nur 17 p. C. Chlor an Silbersalze abgiebt, demnach ein Theil des Chlors innerhalb des Radicals stehen müsste.

4) *Einwirkung der Hitze auf basisches Kupferchlorid.*

In Gmelin's Handbuch ist unter dem „gewässerten Kupferoxyd-Einfachchlorkupfer" eine Angabe A. Vogel's enthalten, zufolge welcher das künstliche Salz bei schwachem Erhitzen Wasser abgiebt und in die schwarze trockne Verbindung übergehe. Gegen diese Angabe, insofern das künstliche Salz dieselbe Zusammensetzung haben soll, wie das natürliche, Atakamit genannt, erhebt Fr. Field Einsprache und theilt Versuche mit, welche seinen Widerspruch aber nicht bekräftigen (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX. No. XXXIV*, p. 140).

Es wurde Atakamit von der Zusammensetzung $CuCl + 3\dot{C}u + 4\dot{H}$ einer allmählich steigenden Hitze bis zur Weissgluth ausgesetzt; der Rückstand betrug 46,32 p. C., enthielt kaum eine Spur Chlor und sonst nichts als Kupferoxyd. Während des Erhitzens gingen fortdauernd weisse Dämpfe weg, die als ein gelbes krystallinisches Pulver condensirbar waren und aus Kupferchlorid bestanden. Der procentige Verlust stimmt demnach fast genau mit dem Gehalt des Erzes an Kupferchlorid und Wasser überein.

Durch diese Versuche ist Vogel's Angabe nicht widerlegt; denn der Verf. sagt nichts davon, dass er den Rückstand seiner Probe untersucht habe, bevor das Weissglühen eingetreten und Vogel behauptet nur, dass bei schwachem Erhitzen die braune wasserfreie Verbindung entstehe. Dass aber der Atakamit nach Vogel's Angabe beim Erhitzen Salzsäure abgeben soll, beruht wohl auf einem Missverständniss; denn es heisst in Gmelin's Text: „Das künstliche Salz — bräunt sich mit kaltem Vitriolöl durch Ausscheidung von Einfachchlorkupfer und

entwickelt beim Erhitzen Salzsäure (nämlich das mit Schwefelsäure übergossene Salz).

Ein anderes Missverständniss hat sich dem Verf. bei Besprechung von Proust's Angabe über denselben Gegenstand aufgedrängt. Es heisst in Gmelin's 4. Aufl. Bd. III, p. 412: „b. $CuCl,3CuO$ entsteht durch gelindes Erhitzen der gewässerten Verbindung. Braun. Verwandelt sich beim Glühen unter Sauerstoffentwicklung in Kupferoxyd-Halbchlorkupfer." Daraus hat der Verf. geschlossen, Proust behaupte, $CuCl,3CuO$ entstehe aus der Verbindung $CuCl,2CuO + \dot{H}$ oder $3\dot{H}$, von welcher unmittelbar vorher die Rede war. Offenbar aber bezieht sich Proust's Angabe nur auf die im Abschnitt b. nachfolgenden Angaben, wo die Darstellung der Verbindung $CuCl,3CuO$ im gewässerten Zustand gelehrt wird. Wenn aber der Verf. behauptet, dass seine Versuche über Zersetzung des Atakamits mit denen Proust's rücksichtlich der Sauerstoffentwicklung nicht übereinstimmen, so lässt sich schwer darüber entscheiden, weil Proust nicht mittheilt, wie stark die von ihm angewandte Hitze gewesen sei, und der Verf. ebenfalls nicht das Produkt einer unter der Weissgluth liegenden Hitze studirt hat.

---

5) *Ueber die in den Pflanzen und Thieren vorkommende angeblich krystallisirte Kieselsäure.*

Es ist bekanntlich eine schon vor langer Zeit von Brewster gemachte Angabe, dass in der Cuticula von *Equisetum* und einigen Gräsern die Kieselerde im krystallisirten Zustande, doppeltbrechend und polarisirend, vorkomme. Diese Angabe ist nach J. W. Bailey (*Sillim. Amer. Journ. XXI.* No. 63, p. 357) ein Irrthum. Allerdings erhält man nach der Brewster'schen Präparirungsmethode mittelst Salpetersäure ein polarisirendes Object, allein dieses enthält noch organische Materie und diese ist die Ursache des Polarisirens. Denn wenn man ein solches mit Salpetersäure bereitetes Object glüht oder mit Schwefelsäure und etwas chlorsaurem Kali kocht, so wird

die organische Materie zerstört und das Object polarisirt nicht mehr, obgleich an ihm die organische Structur, Zellen, Stomata etc. noch deutlich sichtbar sind. Die Natur selbst hat oft solche Kieselerdepräparate in Torfmooren abgelagert, wie Schaalen von Diatomaceen, Spiculä von Süsswasserschwämmen und Theile von Gräsern, und alle diese sind nicht polarisirend und man muss daher schliessen, dass die in den Organismen abgelagerte Kieselsäure amorph ist.

---

6) *Analyse eines technisch angewendeten Kupferamalgams.*

Von Chr. R. König.

Ein von Wien aus in den Handel gebrachter sogenannter *Metallkitt* ergab mir bei der Analyse folgende Resultate.

In 100 Theilen sind enthalten:

Kupfer	31,016
Eisen	0,020
Quecksilber	68,986
	100,022

Die Masse ist auf der Oberfläche gelblich grün angelaufen, auf frischem Bruche zeigt sie eine stahlgraue Farbe, sie ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich hart und nicht sehr spröde, in der Wärme wird sie weich und soll auf erwärmte Metallflächen aufgetragen diese gut aneinanderhaftend machen.

Die Quecksilberbestimmung wurde auf die Weise ausgeführt, dass ich eine gewogene Menge des Amalgams in einem Verbrennungsrohre im Kohlensäurestrom erhitzte und das abdestillirende Quecksilber in einem gewogenen, zum Theil mit Blattgold gefüllten Glaskölbchen auffing.

Durch Uebergiessen von feinzertheiltem, durch Wasserstoff reducirten Kupfer mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul und Zusammenreiben der Masse mit metallischem Quecksilber gelang es, das Amalgam nachzubilden.

VIII.

Ueber die Fäulnissprodukte der Hefe.

Von

Dr. **Alexander Müller.**

In einer früheren Abhandlung (dies. Journ. LVII, pag. 162) habe ich angegeben, dass faulende Bierhefe kleine Körnchen, mehr oder weniger deutlich krystallinisch, absetzt, von denen die einen, perlmutterartigen, als krystallisirte *phosphorsaure Ammoniak-Talkerde* (Struvit), die andern, kreideartigen, als *Tyrosin* erkannt wurden; ich führte zugleich die prächtige Reaction des Tyrosins unter Einwirkung des Millon'schen Reagens, die herrliche Rothfärbung an, welche später noch einmal von Reinhold Hoffmann entdeckt worden ist und jetzt unter dessen Namen circulirt. In einer zweiten Abhandlung erwähnte ich als fernere Fäulnissprodukte: Leucin, Milchsäure, Ammoniak und Glieder aus der Reihe der flüchtigen fetten Säuren, z. B. Buttersäure; ich habe seitdem die vorhandenen Glieder der Fettsäurereihe näher zu bestimmen gesucht, so wie auch den mit dem Ammoniak etwa auftretenden organischen Alkoholbasen (Aminen) meine Aufmerksamkeit gewidmet; an der Ausführung betheiligten sich meine Schüler Mittenzwey und besonders Hesse.

A. *Die flüchtigen Fettsäuren.*

Indem man die mit überschüssigem Kalkhydrat gefällte Hefenflüssigkeit mit Salzsäure, grösseren Theils mit Schwefelsäure ansäuerte und destillirte, erhielt man eine unangenehm ranzig riechende, mit Oeltropfen bedeckte saure Flüssigkeit, welche nach Neutralisation mit Natronlauge während des Verdampfens auffallend stark fuselig — nach Amylalkohol — roch; aus dem Rückstand stellte man sich erst die Barytsalze, dann einige Silbersalze, wiederum Natron- und Barytsalze dar und gewann nach öfterer Reinigung und Scheidung:

1) *ein sehr schwerlösliches Barytsalz mit mehr als* **20** *Aeq. Kohlenstoff;* die geringe Menge des daraus darstellbaren, dem laurostearinsauren Bleioxyd ähnelnden Bleisalzes gab für die Säure das Aequivalent **172,3**; der Formel PbO, $C_{22}H_{21}O_3$ entspricht die Zahl **177**;

2) *pelargonsauren oder caprin-caprylsauren Baryt* in sehr geringer Menge:

$BaO.C_{18}H_{17}O_3$; Aequivalent der Säure = **149**; gefunden **147,9**;

3) *caprylsauren Baryt* in grösserer Menge:

$BaO.C_{16}H_{15}O_3$; die Säure berechnet und gefunden = **135**;

4) *buttersauren Baryt* in bedeutender Menge;

die Formel $BaO.C_8H_7O_3$ verlangt:			gefunden:	
Baryumoxyd	49,23	p. C.	49,16	49,00
Kohlenstoff	30,85	„	30,59	—
Wasserstoff	4,49	„	4,48	—

5a) *butteressigsaures Silberoxyd:*

$AgO.C_8H_7O_3 + AgO.C_4H_3O_3$: Aequivalent der Säure berechnet = **130**, gefunden = **129,4**;

5b) *butteressigsauren Baryt:*

	berechnet.	gef. in 4 Krystallisationen:			
Baryumoxyd	54,08	p. C.	53,45	53,04	54,05	51,60;

durch fractionirte Sättigung, Destillation und Fällung wurde das Barytsalz zerlegt in Salze, deren Saureäquivalente dem der Buttersäure und Essigsäure sich näherten;

6) *essigsaures Silberoxyd*; Essigsäure war vorzugsweise vorhanden;

die Formel $AgO.C_4H_3O_3$ verlangt:			gefunden:	
Silber	64,67	p. C.	64,00	64,69
Kohlenstoff	14,37	„	14,37	—
Wasserstoff	1,98	„	1,79	—

7) *ameisensauren Baryt*, sehr wenig und kaum zuverlässig. —

B. *Die Alkoholbasen.*

Zur Gewinnung der Alkoholbasen wurde das Filtrat von der gefaulten Hefe mit überschüssigem Kalkhydrat gefällt und die überstehende Flüssigkeit alsdann destillirt,

so dass die stark basischen Dämpfe in Salzsäure aufgefangen wurden. Die eingedampften Salmiake unterwarf man einer Destillation mit allmählichem fractionirten Zusatz von Natronlauge, band die Basen abermals an Salzsäure und kochte die Eindampfungsrückstände mit absolutem Alkohol aus. Aus den alkoholischen Lösungen wurde zuerst mittelst Platinchlorid das gewöhnliche Ammoniak entfernt, worauf ein weiterer Zusatz von Platinchlorid, später von Goldchlorid die Amine ausschied. Wiederholte fractionirte Krystallisation und Destillation vollendete die Reinigung der Präparate; so fand man mit Entschiedenheit:

1. *Trimethylamin*

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ C_2H_3 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} N$$

das *Goldsalz* $C_6H_{10}NAuCl_4$

verlangt:		enthielt in verschied. Präparaten:					
Kohlenstoff	9,03 p. C.	9,27					
Wasserstoff	2,51 „	2,69					
Chlor	35,58 „	35,32					
Gold	49,37 „	49,18	49,02	49,21	49,31	49,27	49,31

2. *Amylamin*

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11} \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

das *Goldsalz* $C_{10}H_{14}NAuCl_4$

verlangt:		enthält:					
Kohlenstoff	14,05 p. C.	14,06					
Wasserstoff	3,28 „	3,52					
Chlor	33,26 „	33,08	33,34	23,21	33,59	33,17	33,13
Gold	46,13 „	46,08	46,40	46,35	46,15	46,26	46,64

das *Platinsalz* $C_{10}H_{14}NPtCl_3$

verlangt:		enthält:
Chlor	33,66 p. C.	33,51
Platin	36,32 „	36,15

Ferner muss als höchst wahrscheinlich bezeichnet werden die Gegenwart von

3. *Aethylamin*

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$$

Das *Goldsalz* $C_4H_6NAuCl_4$

	verlangt:	enthielt:
Chlor	36,88 p. C.	36,90
Gold	51,17 „	51,30

4. *Caprylamin*

$$\left.\begin{matrix} C_{16}H_{17} \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Das *Goldsalz* $C_{16}H_{20}NAuCl_4$

	verlangt:	enthielt:			
Chlor	32,19 p. C.	32,19	32,32		
Gold	44,67 „	44,73	45,12	44,30	44,75

5. Endlich wurde wiederholt ein Goldsalz von eigenthümlicher, noch unenträthselter Zusammensetzung, leider in sehr geringer Menge erhalten, in welchem auf 1 Aeq. Gold 5 Aeq. Chlor sich berechnen.

	Berechnet.	Gefunden.		
Chlor	32,8	31,00	32,69	32,45
Gold	36,5	35,86	36,37	36,67

Bemerkungen.

Die Gegenwart der Alkoholbasen ist in mehrerlei Weise interessant, theils wegen ihrer erst seit Kurzem erfolgten Erkennung, theils wegen ihres muthmasslichen Einflusses als Düngemittel auf die Pflanzenvegetation, endlich wegen des Zusammenhanges mit den begleitenden Körpern.

In ersterer Beziehung erlaube ich mir die Mittheilung, dass die physikalischen Eigenschaften der Gold- und Platinpräparate kaum einen Zweifel über die Identität der gefundenen Basen mit den durch die beigefügten Formeln bezeichneten zulassen (während das Amylaminplatinchlorid noch ziemlich schwerlöslich ist, krystallisirt die Verbindung des Trimethylamins kaum mehr, welches hingegen mit Goldchlorid herrliche Krystalle liefert), nichtsdestoweniger haben wir versucht, die Identität auch durch Substitution zu beweisen.

Bezüglich des zweiten Punktes ist es mir sehr wahrılich, dass die Verschiedenheit des eigenthümlichen macks, den die Küchengewächse, Rettige u. s. w. verschiedener Düngung annehmen, in vorwaltendem von der Aufnahme verschiedenartiger Alkoholbasen gt. Wenn man anzunehmen berechtigt ist, dass alle ensubstanz aus den Typen des Wasserstoffs $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$, des rs $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ O und des Ammoniaks $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}$N durch wieder-Substitutionen entsteht, und da zugleich die Alkohol- fast genau die chemische Rolle des Ammoniaks ı, so verdient wohl der Einfluss solcher Basen, statt niak als Düngemittel auf Pflanzen angewendet, durch Versuche ermittelt zu werden.

en dritten Punkt anlangend, kann ich nicht umhin, l an den oben bemerkten Fuselgeruch als auch an die tution des Leucins zu erinnern. Obwohl die Hefe, sie der Fäulniss überlassen wurde, mit Wasser geen worden war, so hatte sich doch eine neutrale alkohe Flüssigkeit gebildet, deren Geruch unverkennbar der anntweinlutters war, also höchst wahrscheinlich von ılkohol herrührte. Woraus war dieser entstanden? ıs das Amylamin? So weit meine gegenwärtigen Erıgen reichen, möchte ich antworten: aus dem Leucin! eucin, das Amid der Leucinsäure, homolog mit dem ı und Glykokoll, entsteht aus Valaldehyd durch Beung mit Blausäure und Salzsäure, liefert unter geı Bedingungen Kohlensäure, Baldriansäure und niak, bei der trocknen Destillation (nach eigenen chen) neben andern Körpern Amylamin. Wie Aldehyde theils in die zugehörige Säure sich verwandeln, den primitiven Alkohol regeneriren können, so findet uch unter den Zersetzungsprodukten des Valaldehydtes sowohl Baldriansäure, als auch das Alkoholradikal im Amylamin, vielleicht eben der Amylalkohol selbst, ss möglicherweise der Amylalkohol nicht ein Gährodukt des Zuckers, sondern der in Hefe sich verlnden Proteïnsubstanz ist.

IX.

Ueber eine neue Reihe stickstoffhaltiger organischer Säuren.

Von

E. Frankland.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, 342.)

In Bezug auf seine früher ausgesprochene Ansicht (s. dies. Journ. LIX, 222) über die rationelle Zusammensetzung der bis jetzt bekannten metallhaltigen organischen Verbindungen, zufolge deren dieselben eine den unorganischen Verbindungen der in ihnen enthaltenen Metalle analoge Molecularzusammensetzung besitzen sollen, hat der Verf. eine neue Reihe Versuche angestellt, deren bemerkenswerthe Resultate wir nachstehend mittheilen.

Während bisher in den organischen Körpern nur Substitutionen elektropositiver Stoffe, z. B. des Wasserstoffs, durch elektronegative, wie Chlor u. dgl., zu bewerkstelligen versucht wurden, ist es dem Verf. gelungen, negative Elemente durch positive zu ersetzen. Besonders sind es die mit starker Verwandtschaft begabten Verbindungen des Zinks mit den homologen Alkoholradikalen, welche jene Substitution leicht ausführen lassen, z. B. das Zinkmethyl und Zinkäthyl und deren Einwirkung auf unorganische Stoffe hat der Verf. zunächst in das Bereich seiner Untersuchung gezogen. Ausgehend von der oben angeführten Ansicht müsste der Stickstoff, entsprechend seiner höchsten Oxydationsstufe, fünf verschiedene Verbindungen liefern in denen je 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. eines organischen Radikals, z. B. Methyl, ersetzt wäre und man hätte alsdann:

$$N\begin{cases}C_2H_3\\O\\O\\O\\O\end{cases} \quad N\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\O\\O\\O\end{cases} \quad N\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\O\\O\end{cases} \quad N\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{cases} \quad N\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$$

von denen die vierte die Zusammensetzung des Tetramethylammoniumoxyds hat.

Der Verf. hat nun zunächst versucht, in dem Stickoxyd den Sauerstoff durch Aethyl und Methyl zu ersetzen.

Zinkäthyl und Stickoxyd.

Wenn eine ätherische Lösung von Zinkäthyl mit trocknem Stickstoffoxyd über Quecksilber abgesperrt wird, so absorbirt die Lösung das Gas langsam aber vollständig; es bilden sich anfangs grosse Krystalle und zuletzt erstarrt die ganze Flüssigkeit krystallinisch. Grössere Mengen der Krystalle lassen sich in kürzerer Zeit nur dadurch gewinnen, dass die ätherische Lösung des Zinkäthyls in einem starken Metallgefäss unter einem Drucke von etwa 10 Atmosphären wiederholt mit Stickoxyd gesättigt wird. Es ist hierbei zu berücksichtigen, dass das aus Kupfer mittelst Salpetersäure entwickelte Gas nicht unbedeutende Mengen Stickoxydul beigemengt enthält.

Die auf die angegebene Art erhaltene krystallinische Masse muss gegen den Sauerstoff der Luft geschützt werden, sonst geräth sie in Brand. Auch durch Wasser und absoluten Alkohol wird sie sogleich zersetzt. In Aether löst sie sich in ziemlicher Menge und scheidet sich daraus in farblosen und durchsichtigen rhombischen Krystallen aus, die bei 100° C. schmelzen, jedoch unter Gasentwicklung sich zu zersetzen beginnen, bei 180° sich dunkler färben und eine stark alkalische Flüssigkeit entweichen lassen, gegen 190° lebhafte Gasentwicklung zeigen und ein Gemenge von Kohlensäure, ölbildendem Gas, Aethylwasserstoff, Stickstoff und Stickoxydul geben. Die Analyse der von verschiedener Bereitung erhaltenen, möglichst gegen Zersetzung geschützten Krystalle, gab folgende Zusammensetzung, bei welcher der Stickstoff nach Simpson's Methode (s. dies. Journ. LXI, 245) ermittelt wurde:

C	25,69	26,05	25,09	—	—	—	—	—	—
H	5,29	5,29	5,38	—	—	—	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	15,32	14,72	14,63
Zn	—	—	—	35,63	35,28	35,16	—	—	—

Diese Zahlen führen zunächst zu der Formel:

$$C_4H_5ZnNO_2,$$

welche in 100 Theilen verlangt:

C	26,22
H	5,46
N	15,30
Zn	35,53
O	17,49

und scheinen demnach eine Verbindung gleicher Aequivalente Zinkäthyl und Stickoxyd zu sein. Aber ihre Zersetzungsweise führt darauf, die obige Formel zu verdoppeln und die Verbindung als eine aus Zinkäthyl mit einem Zinkoxydsalz bestehende zu betrachten. Die Säure dieses Salzes nennt der Verf. *Dinitroäthylsäure* und die Formel lautet demnach für die obige Verbindung so:

$$C_4H_5Zn + N_2C_4H_5O_4Zn.$$

Wird diese Verbindung von dinitroäthylsaurem Zink mit Wasser behandelt, so entwickelt sich Aethylwasserstoff, es scheidet sich anfangs Zinkoxyd aus, löst sich aber zuletzt wieder auf und es entsteht eine opalisirende stark alkalische und bittere Lösung, aus welcher eingeleitete Kohlensäure reines kohlensaures Zinkoxyd fällt, während das Filtrat beim Verdampfen eine weisse strahlig krystallinische Salzmasse von der Zusammensetzung

$$2.(N_2C_4H_5O_4Zn) + \dot{H}$$

liefert, also wasserhaltiges dinitroäthylsaures Zink. Die Zersetzung der Verbindung mit Zinkäthyl geht demnach so vor sich, dass letzteres mit Wasser die bekannten Zersetzungsprodukte liefert,

$$(ZnC_4H_5 \text{ und } \dot{H} = C_4H_6 \text{ und } \dot{Z}n),$$

während das Zinksalz frei wird. Dieses aber löst das ausgeschiedene Zinkoxyd zu einem basischen Salz auf, welches beim Einleiten von Kohlensäure zu neutralem Salz und kohlensaurem Zinkoxyd zersetzt wird. Die Zersetzung einer gewogenen Menge des zinkäthyl-dinitroäthylsauren Zinkoxyds durch Wasser, wobei die durch Kohlensäure ausgefällte Quantität Zinkoxyd gewogen wurde, bestätigte die oben angegebene Interpretation für die Zerlegung.

Das halbe Atom Wasser, welches das neutrale Zinkılz bindet, entweicht bei 100°, über Schwefelsäure geocknet besteht es in 100 Th. aus:

						Berechnet.	Atome.
18,83	18,57					19,04	8
4,61	4,76					4,36	11
—	—	23,78				22,22	4
—	—	—	26,23	25,46	25,69	25,81	2
—	—	—	—	—	—	28,57	9

Wenn die Verbindung mit Zinkäthyl im trocknen Luftrom behandelt wird, so bildet sich Aethyloxyd-Zinkoxyd ıd dinitroäthylsaures Zinkoxyd und bei Behandlung dieses ·odukts mit Wasser entstehen Alkohol und basisch dinioäthylsaures Zinkoyyd. ($C_4H_5Zn + N_2C_4H_5O_4Zn$ und $O_2 = H_5O + \dot{Z}n$ u. $N_2C_4H_5O_4Zn$, ferner: $C_4H_5O + \dot{Z}n$ und $\dot{H} = H_5O\dot{H}$ u. $\dot{Z}n$).

Setzt man eine ätherische Lösung von Zinkäthyl zu ım bei 100° geschmolzenen also wasserfreien dinitrohylsauren Zink, so regenirt sich die ursprüngliche Verndung, die man bei Behandlung des Zinkäthyls mit ickoxyd erhielt und analoge Verbindungen scheinen auch it andern Salzen der Säure darstellbar zu sein.

Aus concentrirter wässriger Lösung scheidet sich das nitroäthylsaure Zinkoxyd faserig krystallinisch, sonst in einen farblosen Nadeln aus, die leicht in Wasser und lkohol sich lösen, bei 300° sich entzünden und mit bläuch grüner Flamme verbrennen.

Die andern Salze der Dinitroäthylsäure krystallisiren ehr oder weniger schwer, sind aber in Wasser und Alkohol slich, schmelzen unter oder wenig über 100° und werden ırch Salpetersäure stark angegriffen. Die Salze des Kali, ıtrons, Kalks und Baryts zersetzen sich unter der Rothuth mit Explosion.

Die Säure lässt sich aus dem Zink- oder Barytsalz ırch Schwefelsäure im freien Zustande abscheiden, aber ır in verdünnter Lösung als eine saure, stechend rieıende Flüssigkeit, die selbst bei gewöhnlicher Temperatur ch allmählich zersetzt.

Dinitroäthylsaurer Baryt, dargestellt durch Zerlegung es Zinksalzes mit Aetzbaryt und Behandlung der Lösung

mit Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, die sehr zerfliesslich ist, neutral reagirt und aus $BaN_2C_4H_5O_4$ besteht.

Das *Kalksalz*, auf ähnliche Art wie das vorige dargestellt, bildet seidenartige Nadeln $CaN_2C_4H_5O_4 + 3\dot{H}$, die bei 100° 2 Aeq. Wasser verlieren.

Das *Silbersalz*, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Silberoxyd erhalten, ist sehr leicht in Wasser löslich und in Blättchen krystallisirbar, zersetzt sich jedoch durch Licht so schnell, dass es nicht gut analysirbar ist. Ein *Doppelsalz desselben mit salpetersaurem Silberoxyd* scheidet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen des Zinksalzes und salpetersauren Silberoxyds in krystallinischen Körnern aus $\dot{A}g\ddot{\dot{N}} + AgN_2C_4H_5O_4$.

Das *Kupfersalz*, durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz mittelst Kupfervitriol gewonnen, giebt im Vacuo purpurfarbige vierseitige Prismen von mehren Zoll Länge, die aus $2.(CuN_2C_4H_5O_4) + \dot{H}$ bestehen.

Das *Magnesiasalz*, aus dem Zinksalz durch Aetzmagnesia dargestellt, bildet körnige Krystalle, die bei 100° schmelzen und dann die Zusammensetzung $MgC_4H_5N_2O_4$ haben.

Das *Natronsalz*, durch Zersetzung des Kalksalzes mit kohlensauren Natron gewonnen, scheidet sich aus alkoholischer Lösung in wasserfreien Schuppen aus, $NaC_4H_5N_2O_4$.

Dinitroäthylsaures Aethyloxyd wurde auf die gewöhnlichen Arten darzustellen versucht, aber mit zweifelhaftem Erfolg.

Zersetzungsprodukte der Dinitroäthylsäure.

Wenn die Säure aus ihren Salzen durch concentrirte Schwefelsäure ausgetrieben wird, zerlegt sie sich selbst bei 0° unter starker Gasentwickelung. Das krystallisirte Kalksalz, allmählich durch Schwefelsäure unter Abkühlung der Retorte zersetzt, lieferte 30,6 p. C. Gas von dem spec. Gew. 1,3601, welches durch concentrirte Schwefelsäure geleitet und über Quecksilber aufgefangen wurde. Die flüssigen und festen Produkte dieser Zersetzung bestanden aus schwefelsauren Salzen des Kalks und Ammoniaks oder

Aethylamins und aus ätherschwefelsaurem Kalk. Das Gas war ein Gemenge, von welchem absoluter Alkohol etwa $^9/_{10}$ absorbirte, rauchende Schwefelsäure etwas, und welches nach der eudiometrischen Analyse in 100 Vol. aus

8,90 Stickoxyd
24,24 ölbildend. Gas
60,65 Stickoxydul
6,21 Stickstoff

bestand. Das Stickoxyd wurde durch überschüssigen Sauerstoff bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aetzkali und der Ueberschuss des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure entfernt. Der nach Absorption des ölbildenden Gases durch rauchende Schwefelsäure übrig bleibende Rest bestand aus Stickoxydul und Stickstoff.

Der Verf. hatte gehofft, durch diese Zersetzung ein anderes Aethylsubstitut des Stickstoffs, etwa die dem Stickoxydul entsprechende Verbindung, zu erhalten, aber die Einwirkung der Schwefelsäure ging tiefer und es bleibt dahin gestellt, ob die Anwendung verdünnter Schwefelsäure etwa besser zum Ziel führen mag.

Zinkmethyl und Stickoxyd.

Behandelt man Zinkmethyl auf dieselbe Art wie Zinkäthyl mit Stickoxyd, so bilden sich unter sehr langsamer Absorption des Gases farblose Krystallnadeln, welche der Verf. für eine Verbindung von Zinkmethyl mit dinitromethylsaurem Zink ansieht, obwohl er sie nicht untersucht hat. Die Krystalle entzünden sich leicht an der Luft und zersetzen sich mit Wasser unter Entwicklung von Sumpfgas und Bildung einer opalisirenden Lösung, aus welcher Kohlensäure Zinkoxyd abscheidet. Das Filtrat davon giebt beim Verdunsten kleine Krystalle von

dinitromethylsaurem Zink, $ZnN_2C_2H_3O_4 + \dot{H}$.

	Gefunden.		Berechnet.
C	11,28		10,30
H	3,50		3,43
Zn	—	33,81 33,91	34,77

welche bei 100° das 1 Atom Wasser nicht abgeben.

Das *Natronsalz*, $NaC_2H_3N_2O_4 + 2\dot{H}$, durch Zerlegung des vorigen Salzes mit kohlensaurem Natron dargestellt, ist

in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und hat bei 100° die obige Zusammensetzung. Beim Erhitzen verbrennt es mit Heftigkeit.

In Bezug auf die rationelle Constitution der angeführten Säuren schwankt der Verf. zwischen dem Typus Untersalpetersäure, in welchem 1 Atom Sauerstoff durch ein Alkoholradical ersetzt sei

$$N_2\begin{cases}C_2H_3 \text{ oder } C_4H_5\\O\\O\\O\end{cases}$$

und dem Typus salpetrige Säure, in welchem 1 At. Sauerstoff durch ein Alkoholradical und ein anderes Atom Sauerstoff durch Stickoxyd ersetzt sei,

$$N\begin{cases}C_2H_3 \text{ oder } C_4H_5\\NO_2\\O\end{cases}$$

giebt jedoch der letzteren Anschauungsweise den Vorzug.

Mit andern Reihen organischer Säuren, die auf analoge Weise aus unorganischen darstellbar sind, beschäftigt sich jetzt Hobson, indem er schweflige Säure mit Zinkäthyl behandelt hat.

X.

Ueber Salicyl-Verbindungen.

In Anschluss an seine frühern Untersuchungen (s. dies. Journ. Bd. LXVIII, 436), in denen die zweibasische Natur des Salicyl-Radicals $C_{14}H_4O_2$ nachgewiesen werden sollte hat H. Limpricht (Ann. der Chem. u. Pharm. XCIX, p 249) noch weitere Salicylverbindungen untersucht.

Die schon von Gerhardt und Chiozza dargestellte *Benzoyl-Salicylamin-Säure* hat der Verf. auf dieselbe Art und mit denselben Eigenschaften erhalten. Sie liefert nur schwierig, ohne sich zu zersetzen, Salze. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe, zersetzt sich aber dabei schon

in Benzoësäure und Salicylaminsäure. Aus der ammonikalischen Lösung scheidet sich beim Verdampfen unter Ammoniak-Verlust, oder bei Zusatz von Säuren, die unveränderte Benzoyl-Salicylaminsäure aus.

Das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag, welcher 30 p. C. Silber enthielt, die Rechnung verlangt 31 p. C.

Die Krystalle, welche man aus der Lösung der Säure in Strontianwasser erhält, sind ein Gemenge von benzoësaurem und salicylaminsaurem Strontian. Die Zusammensetzung der Säure ist $C_{28}H_{11}NO_6 = (NH[C_{14}H_5O_2][C_{14}H_4O_2]_H)O_2$.

Erhitzt man die Säure so lange bis 270°, bis etwa $^1/_3$ sich verflüchtigt hat, so befindet sich im Rückstand neben etwas unzersetzter Säure *Benzoyl-Salicyl-Imid* und im Destillat Wasser Benzoësäure und ölige Produkte. Durch Auskochen mit wenig Weingeist zieht man aus dem Retorteninhalt die noch unzersetzte Säure aus und in einer grossen Menge kochenden Weingeistes löst sich das Imid auf. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet es sich in kleinen gelblichen Nadeln aus, die mindestens 1000 Theile Weingeist zu ihrer Lösung bedürfen. Das Benzoyl-Salicyl-Imid besteht aus $C_{28}H_9NO_4$ in 100 Theilen aus:

		Berechnet.	
C	76,1	75,2	75,3
H	5,0	4,8	4,0

Die Entstehung des Imid's erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_{28}H_{11}NO_6 - 2HO = C_{28}H_9NO_4.$$

Aus diesen Versuchen wie aus den frühern zieht der Verf. den Schluss, dass in den Verbindungen nicht das einbasische Radical Salicyl $= C_{14}H_5O_4$, sondern das zweibasische $= C_{14}H_4O_2$ enthalten sei. Denn man kann weder das Salicyl-Imid nach dem Schema der Amide, zufolge des Typus Ammoniak sich entstanden denken, so, dass aus $N\{^{C_{14}H_5O_4 - 2HO}_{H}_{H}$ das Imid $NC_{14}H_5O_2$ würde, noch aus dem Benzoyl-Salicyl-Amid $N\{^{C_{14}H_5O_4 - 2HO}_{C_{14}H_5O_2}_{H}$ das Benzoyl-Salicyl-

Imid $NC_{28}H_9O_4$, weil in beiden Fällen dass Radical zerstört werden müsste. Wenn man dagegen beide Verbindungen als Aminsäuren betrachtet, so findet aus ihnen die Bildung der Imide ebenso statt, wie bei den Aminsäuren der übrigen zweibasischen Radicale.

Einen ferneren Beleg seiner Ansicht für die zweibasische Natur des Salicyl-Radicals findet der Verf. in den specifischen Volumen der genannten Verbindungen. Da nach Kopp das spec. Vol. des Sauerstoffs ausserhalb des Radicals 3,9, innerhalb des Radicals 6,1 ist, so lässt sich aus der Verschiedenheit des spec. Vol. der Salicylsäure z. B. berechnen, ob sie einbasisch oder zweibasich sei, denn die einbasische Salicylsäure $\left.\begin{matrix}C_{14}H_5O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ würde, das spec. Vol. 142,2 haben, die zweibasische Säure dagegen $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ das spec. Vol. 137,8.

Der Verf. hat auch einige vergebliche Versuche gemacht, andere Salicyl-Verbindungen darzustellen. Er erwartete durch die Einwirkung des Aethylamin's, Biäthylamins, Triäthylamins auf Gaultheria-Oel die Aethyl-Salicylaminsäure, Biäthyl-Salicylaminsäure und vielleicht den Aether der Biäthyl-Salicylaminsäure zu gewinnen, aber sowohl Aethylamin als Biäthylamin in wässriger Lösung zersetzten das Gaultheria-Oel stets in Salicylsäure und Holzgeist, der syrupartige in Wasser leicht lösliche Rückstand enthielt salicylsaures Aethylamin und Biäthylamin.

Ebensowenig gelang es die Anilide der Salicylsäure darzustellen. Gaultheriaöl und Anilin destilliren unzersetzt nebeneinander und verändern sich auch nicht, selbst wenn sie in zugeschmolzenen Röhren tagelang auf 200 bis 250° erhitzt werden.

Das aus Gaultheriaöl mit Phosphorchlorid gewonnene Salicylchlorür mischt sich mit Anilin unter starker Erwärmung und Chlorwasserstoff-Entwickelung, aber das harzartige nicht krystallisirbare Produkt ist nicht näher untersucht worden.

XI.

Ueber Verwandlungsprodukte der Hypogäsäure.

Die Verwandlungen dieser früher (s. dies. Journ. Bd. LXVI, pag. 83) beschriebenen Säure bei der trocknen Destillation und bei der Behandlung mit salpetriger Säure haben F. C. Caldwell und A. Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, pag. 305) näher untersucht. Die Säure war nach der früher beschriebenen Methode aus dem Bleisalz mittelst Salzsäure abgeschieden und mit luftfreiem Wasser mehrmals gewaschen.

Bei der trocknen Destillation der Hypogäsäure ging eine röthlich gelbe Flüssigkeit über und der Retortenhals bekleidete sich mit einer gelblich weissen krystallinischen Masse. Aus dem Filtrat des mit Wasser mehrmals ausgekochten Destillates schied sich eine körnig krystallinische Masse aus, die mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne gedampft und mit absolutem Alkohol digerirt wurde. Der in Alkohol unlösliche Rückstand in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, lieferte blättrig krystallinische Fettsäure (Brenzölsäure), welche aus Wasser umkrystallisirt, farblose, glänzende Blättchen darstellte, die geruchlos, löslich in Aether und Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, unzersetzt flüchtig waren und bei 127° C. schmolzen. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung der Fettsäure, $C_{20}H_{18}O_8$.

Die Bildung der Fettsäure findet hauptsächlich in der ersten Periode statt, und die Ausbeute hängt wesentlich von dem Vorhandensein einer unveränderten Hypogäsäure ab.

Wenn in eine möglichst frische Hypogäsäure salpetrige Säure eingeleitet wird, so scheidet sich nach einigen Stunden eine krystallinische Masse einer Säure aus, die mit der Hypogäsäure isomer ist und von den Verfassern *Gaidinsäure* genannt wird. War die Hypogäsäure durch langes Aufbewahren an der Luft schon bedeutend verän-

dert, so findet entweder keine, oder erst nach längerer Zeit eine Ausscheidung von *Gäïdinsäure* statt. Wenn von der Gäïdinsäure die ölartigen Beimengungen abgepresst sind, krystallisirt man sie aus Alkohol mehrmals um. Sie ist alsdann farblos, geruchlos, schmilzt bei 38° C., erstarrt krystallinisch, ist unzersetzt flüchtig, luftbeständig, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie besitzt die Zusammensetzung der Hypogäsäure, $C_{32}H_{30}O_4$.

Das *Natronsalz* aus concentrirter alkoholischer Lösung ausgeschieden, bildet eine opalisirende gelatinöse Masse, aus verdünntern Lösungen eine blätterig krystallinische Masse.

Das *Kupfersalz* durch doppelte Zersetzung aus dem Natronsalze und Kupfervitriol dargestellt, ist eine blaugrüne, aus alkoholischer Lösung erhaltene körnig krystallinische Masse, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, bei 120° schmelzend und von der Zusammensetzung $CuO . C_{32}H_{29}O_3$.

Das *Silbersalz*, ebenfalls durch doppelte Zersetzung bereitet, ist ein weisses in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches Pulver, welches schon beim Auswaschen mit Wasser sich zersetzt.

Der *gäïdinsaure Aether* bildet sich bei Behandlung einer alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäuregas; er ist farblos, geruchlos, leichter als Wasser, schwerer als Alkohol, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, aus letzterem blättrig krystallinisch sich ausscheidend, unverändert flüchtig, bei 9—10° erstarrend und von der Zusammensetzung $C_{36}H_{34}O_4 = C_4H_5O . C_{32}H_{29}O_3$.

Während die Hypogäsäure und Gäïdinsäure sich in ihrem Schmelzpunkt nicht bedeutend unterscheiden, hat die Elaïdinsäure einen um 31° höhern Schmelzpunkt als die Elaïnsäure. Eine Regelmässigkeit, ein Aufsteigen des Siedepunktes, wie sie sich bis jetzt bei den fetten Säuren $CnHnO_4$ herausgestellt hat, ist an den Gliedern der Oelsäure-Reihe noch nicht beobachtet, es scheint aber, als ob dieses bei genauerem Studium sich noch herausstellen wird und dass man es bis jetzt noch nicht gefunden hat, liegt wahrscheinlich in der sehr leichten Veränderlichkeit

er Oelsäuren an der Luft. Wahrscheinlich wird es für
e verschiedenen Oelsäuren correspondirende der Elaïdin-
ure analoge Säuren geben, die aber nur aus den mög-
hst frischen Säuren gewonnen werden können, wie es
e Versuche an der frischen und alten Hypogäsäure
hrten.

XII.

erbindungen des Tetramethylammoniums.

Analog den Superjodiden des Teträthylammoniums
dies. Journ. LXIII, 318) hat C. Weltzien (Ann. d. Chem.
Pharm. XCIX, 1) auch höhere Jodverbindungen des
tramethylammoniums dargestellt

Das *Tetramethylammoniumtrijodid* entsteht stets neben
m Pentajodid, wenn auch nur so viel Jod in alkoholi-
her Lösung zur weingeistigen Lösung des Einfach-Jod-
tramethylammoniums hinzugesetzt wird, als zur Bildung
s Trijodids erforderlich ist. Die erste Krystallisation be-
ht nur aus Pentajodid, die Folgenden sind Gemenge des
ztern mit dem Trijodid. Man trennt beide von einander
rch Auslesen und krystallisirt aus Weingeist um. Zusatz
n überschüssigem Jod zur Lösung des Einfach-Jodids
fert nur Pentajodid und eine schwarze ölige nicht kry-
allisirbare Mutterlauge.

Die Krystalle des Trijodids sind rhombische Prismen
it dem Axenverhältniss a : b : c = 0,8312 : 1,4037 : 1 (nach
chabus), dunkelviolett, sehr glänzend und in Weingeist
chter löslich als das Pentajodid.

Das *Tetramethylammoniumpentajodid* bildet dunkelgrün-
aue metallglänzende monoklinoëdrische Prismen die bei
20° schmelzen und krystallinisch erstarren.

Wird die Lösung der Superjodide mit Silberoxyd er-
wärmt, so entstehen neben Jodsilber nicht die correspon-
irenden Oxydationsstufen der Base, sondern nur deren

Oxydhydrat, deren jodsaures Salz und Jodsilber al
einer Spur jodsauren Silberoxyd. Diese Zersetzung v
aber wohl in zwei Perioden vor sich gehen; zu

$$3.\left(\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}NJ_3\Big) \text{ u. } 6\,\dot{A}g = 3.\left(\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}NJ\Big), \; 5\,AgJ \text{ u. } \dot{A}$$

sodann $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}NJ$ u. $\dot{A}g\ddot{\dot{J}} = \left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O\ddot{\dot{J}}$ u. AgJ u. die übrig
beiden Atome Tetramethylammoniumjodid zersetzen sic
mit Silberoxyd in Jodsilber und Tetramethylammoniu
oxyd.

Die vom Jodsilber abfiltrirte stark alkalisch reagiren
Flüssigkeit entwickelt zufolge ihres Gehalts an jodsaur
Salz bei Zusatz von Salzsäure Chlor unter Abscheid
eines glänzenden gelben Pulvers, welches sehr stark n
Chlorjod riecht. Dasselbe ist ein Gemenge mehrer V
bindungen, in denen die Elemente des Tetramethylamm
niums, des Chlors und Jods enthalten sind. Der Verf.
mehr geneigt, sie als Jod-Verbindungen des Tetrameth
ammoniums, in denen ein Theil Jod durch Chlor ers
ist, zu betrachten, denn als Verbindungen von Chlo
mit Tetramethylammoniumchlorid. Die Analyse des gel
Pulvers lieferte als Zusammensetzung $C_8H_{12}NJCl_4$
$C_8H_{12}NCl + JCl_3$ oder nach dem Verf. $N\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}J\\Cl_4\end{matrix}$, wie
der Gehalt an Chlor beinahe um 3 p. C. zu gering aus

Wurden Jodchlorid und Tetramethylammoniumchl
vermischt, so schied sich eine der obigen ähnliche c
nengelbe Verbindung aus, die aber bei der Analyse Zah
lieferte, besser übereinstimmend mit $C_8H_{12}NJCl_2$ als
der vorigen Formel. Dasselbe Resultat erhielt man, w
in eine Lösung von Tetramethylammoniumjodid Chlo
leitet und die farblose Lösung bis zur Concentration e
gedampft wurde, wobei sie wieder Chlor entwickelte. A
wenn eine gewogene Menge des Tetramethylammon

odids mit Chlor behandelt und dann die eingedampfte Masse im Wasserbad bis zur Gewichtsconstanz erwärmt urde, betrug die Gewichtszunahme so viel als 3 Aeq. hlor entspricht.

Wenn das auf irgend eine der angegebenen Arten dar-estellte gelbe Pulver aus Wasser umkrystallisirt wurde,) erhielt man nur *geruchlose* glänzend gelbe quadratische afeln wieder, die aus $C_8H_{12}NJCl_2$ bestanden, in 100 Th.

	Berechnet.			Gefunden.
N	5,1	—	—	—
C	17,1	16,3	17,7	—
H	4,4	5,0	5,1	—
Cl	25,9	—	—	26,6
J	46,9	—	—	45,1

Das ursprüngliche gelbe Pulver scheint demnach ein emenge dieser letzten Verbindung mit $C_8H_{12}NJCl_4$ ge-esen zu sein. Indessen nimmt der Verf. die Identität der en erwähnten aus dem jodsauren Tetramethylammonium-yd durch Salzsäure erhaltenen Substanz mit $C_8H_{12}NJCl_4$ ir als wahrscheinlich an.

Aus den Versuchen des Verf. geht hervor, dass es er verschiedene Verbindungen von Tetramethylammonium it Chlor und Jod giebt: 1. $C_8H_{12}NJCl_5$, existirt nur in der rblosen Lösung von der Einwirkung des Chlors auf Te-amethylammoniumjodid; die Lösung bläut nicht Stärke-ehl, noch färbt sie Schwefelkohlenstoff, und zersetzt sich eim Abdampfen unter Chlorentwickelung zunächst in 2, wahr-cheinlich $C_8H_{12}NJCl_4$, dann in 3, $C_8H_{12}NJCl_3$ dessen gelbe ässerige Lösung färbt Schwefelkohlenstoff sogleich und bläut tärkemehl und zersetzt sich in der Wärme in 4, $C_8H_{12}NJCl_2$ hne dass das austretende Atom Chlor frei würde, vielmehr ird dieses wieder zur Bildung von $C_8H_{12}NJCl_5$ verwendet: $C_8H_{12}NJCl_3 = C_8H_{12}NJCl_5$ u. $2C_8H_{12}NJCl_2$.

Kocht man die wässerige Lösung der Verbindung $(C_2H_3)_4NJCl_2$, welche der Verf. Tetramethylammonium-Jod-ichlorid nennt, $NMe_4\{^{J}_{Cl_2}$, so wird Jod frei und es bildet ich neben dem Chlorid der Base wieder die Jodverbin-ung mit 5 Atom. Chlor: $4.\left[(C_2H_3)_4N\{^{J}_{Cl_2}\right] = 3J, 3.(C_2H_3)_4NCl$

u. $(C_2H_3)_4N\{^{J}_{Cl_5}$. Und so kann man zuletzt durch wiederholte analoge Behandlungen alles Tetramethylammonium in die Chlorverbindung überführen. Die leichte Zersetzbarkeit dieser Jod-Chlor-Verbindungen ist nun auch die Ursache, warum die analytischen Belegzahlen wenig mit der Theorie übereinstimmen.

Aus dem Teträthylammoniumtrijodid lässt sich durch Silberoxyd eine alkalische Flüssigkeit erhalten, die beim Uebersättigen mit Salzsäure einen gelben Körper absetzt. Dieser ist analog der aus dem Tetramethylammonium erhaltenen Verbindung zusammengesetzt und besteht aus $C_{16}H_{20}NJCl_3$.

Dass man die Verbindungen der Ammoniumbasen, in denen Jod und Chlor zugleich enthalten ist, mit dem Verf. als Jodide, in denen ein Theil Jod durch Chlor ersetzt ist, betrachten kann, findet für alle diejenigen eine Stütze, deren correspondirende Jodverbindungen für sich bekannt sind, z. B. $(C_2H_3)_4N\{^{J}_{Cl_2}$ entspricht dem $(C_2H_3)_4NJ_3$; aber nicht mehr für das sogenannte Jodpentachlorid $(C_2H_3)_4N\{^{J}_{Cl_5}$. Dass diese Verbindungen aber auch als Doppelverbindungen der Ammoniumbasen-Chloride mit JCl oder JCl_3 angesehen werden können, versteht sich von selbst, man muss nur alsdann die Voraussetzung machen, dass es so wie es mehre Jodide, auch höhere Chloride jener Basen giebt und dann bestände die Verbindung $(C_2H_3)_4N\{^{J}_{Cl_5}$ z. B. aus $(C_2H_3)_4NCl_2 + JCl_3$ u. s. w. Bis das Experiment die Existenz höherer Chloride nachgewiesen haben wird, bleibt natürlich diese Frage unentschieden.

Die sehr gut ausgebildeten Krystalle des Tetramethylammoniumjodids gehören nach Schabus dem quadratischen System an und haben demantartigen Glasglanz, die des Tetramethylammoniumchlorids sind höchst wahrscheinlich regelmässig (tesseral).

XIII.

Analyse der Asche der Wucherblume *(Chrysanthemum segetum)*.

Von

Franz Bangert.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium in Wiesbaden, mitgetheilt von Professor Dr. R. Fresenius, nebst einem Vorschlage, betreffend die Vertilgung der Wucherblume auf dem Westerwalde.

(Aus den Jahrb. des Vereins für Naturkunde im Herzogth. Nassau. Heft XI).

Zur Analyse wurde eine kräftige, buschige, auf dem Basaltboden des Westerwaldes gewachsene Pflanze benutzt, nachdem sie von den anhaftenden Bodenbestandtheilen sorgfältig befreit worden war.

2) Die ganze Pflanze mit der Wurzel wog frisch 1793 Grm., lufttrocken 420 Grm., bei 100° C. getrocknet 338,5 Grm.

Somit enthält die frische Pflanze 81,1 p. C. Wasser.

„ „ „ lufttrockne Pflanze 19,4 p. C. Wasser.

3) 5,9497 Grm. der bei 100° getrockneten Pflanze wurden bei niedriger Temperatur eingeäschert, die kohlige Asche mit Wasser ausgezogen, der unlösliche Theil vollends eingeäschert, die Wasserlösung eingedampft und der Rückstand ebenfalls geglüht. Man erhielt 0,186 Grm. in Wasser unlöslichen und 0,321 Grm. in Wasser löslichen Rückstand.

Somit lieferte die frische Pflanze 1,61 p. C. Asche.

„ „ „ lufttrockene Pflanze 6,87 p. C. Asche.

„ „ „ bei 100° getrocknete Pflanze 8,52 p. C. Asche;

und zwar eine Asche, welche bestand aus

in Wasser löslichen Bestandtheilen 63,31 p. C.

„ „ unlöslichen Bestandtheilen 36,69 „

100,00 p. C.

4) Es wurde nun eine grössere Menge Asche darge-

stellt und zwar in der Art, dass man das Kraut sammt Wurzeln vorsichtig verbrannte, die kohlige Asche mit Wasser ziemlich vollständig auszog, den Rückstand bei Luftzutritt glühte und wog, die wässerige Lösung aber genau auf 1000 CC. verdünnte. Zur Analyse wog man nun eine beliebige Menge des unlöslichen Rückstandes ab und brachte zu demselben eine entsprechende, durch Abmessen bestimmte Menge der wässerigen Lösung; so zwar, dass die hergestellte Mischung sämmtliche Bestandtheile wieder in den Verhältnissen enthielt, wie sie der eigentlichen Asche entsprachen. — Es wurde dieser Weg gewählt, weil die Schmelzbarkeit der Asche ein vollständiges Einäschern der Pflanze in einem Act fast unmöglich machte. Eine getrennte Untersuchung des in Wasser löslichen und des in Wasser unlöslichen Theiles der Asche aber wurde umgangen, weil hierdurch eine Bestimmung mehrerer Bestandtheile, z. B. der Phosphorsäure, Kieselsäure, Magnesia etc. in beiden Abtheilungen hätte vorgenommen werden müssen.

5) Die Analyse selbst wurde nach den in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse 3. Aufl. pag. 512 angegebenen Methoden ausgeführt. — Auf die Trennung des Kalis vom Natron wurde die grösste Sorgfalt verwendet. Ich führe dies deshalb besonders an, weil häufig wegen mangelnder Reinheit der Chloralkalimetalle, durch Subtraction des aus dem Kaliumplatinchlorid berechneten Chlorkaliums von der Gesammtsumme der Chloralkalimetalle, ein scheinbarer Natrongehalt in völlig natronfreien Aschen gefunden worden ist.

6) Zusammenstellung:

In 100 Theilen Asche sind gefunden worden:

Chlornatrium	16,10
Natron	6,21
Kali	24,86
Schwefelsäure	5,12
Kohlensäure	12,36
Phosphorsäure	6,16
Kieselsäure	4,68
Kalk	14,08
Magnesia	6,96
Eisenoxyd	1,02
Manganoxyd, Spuren.	
Sand und Kohle	3,06
	100,61

Von diesen Bestandtheilen kann man, ohne von der Wahrheit weit abzuweichen, die oberen bis zur Kohlensäure inclusive als in Wasser lösliche, die übrigen als in Wasser unlösliche betrachten. Ganz scharf lässt sich dieser Begriff nicht geben, indem es einigermassen von der Art des Auslaugens der Asche abhängt, ob auch ein Theil der Phosphorsäure, Kieselsäure und Magnesia in Lösung übergeht.

Ich veranlasste Herrn Bangert zur Vornahme der angeführten Analyse, einestheils, um zu erfahren, welche Bestandtheile die Wucherblume dem Boden entzieht, anderntheils aber auch, um auf Grund der Zusammensetzung der Asche ein Mittel in Aussicht zu stellen, dieses der Landwirthschaft des Westerwaldes so gefährliche Unkraut allmählich zu vertilgen. Das Mittel soll darin bestehen, dass man die Wucherblume sammelt und zur Potaschenfabrikation verwendet. — Wer die Höhen des Westerwaldes im Spätsommer gesehen und wahrgenommen hat, dass ganze Strecken, von Weitem betrachtet, blühenden Rapsfeldern gleichen in Folge des massenhaften Vorkommens der Wucherblume, dürfte vielleicht geneigt sein, den folgenden Betrachtungen einige Aufmerksamkeit zu schenken.

Wie die obige Analyse ergiebt, liefert ein Centner der frischen Pflanze 1,6 Pfund Asche und darin 1 Pfund lösliche Salze. Laugt man diese aus, so erhält man eine Flüssigkeit, die durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes eine Potasche liefert, welche ungefähr folgende Zusammensetzung haben wird:

Kohlensaures Kali	43
„ Natron	15
Schwefelsaures Kali	17
Chlornatrium	25
	100

Von einer solchen Potasche kostet der Centner im Grosshandel etwa 15 fl., somit repräsentiren 100 Centner frische Wucherblumen, abgesehen von dem Arbeitslohn

und Brennmaterial, einen Potaschenwerth von 15 fl. Sie liefern ausserdem im unlöslichen Theil der Asche 60 Pfd. eines werthvollen Düngers.

Es lassen sich nun zwei Arten denken, die Potaschenfabrikation aus der Wucherblume vorzunehmen.

Die eine kann darin bestehen, dass man die Pflanzen sammelt, an der Sonne trocknet und in Gruben verbrennt, welche Geschäfte von Kindern und alten Leuten sehr wohl verrichtet werden können. Die kohlige unausgelaugte Asche lässt sich alsdann geradezu als Rohmaterial, freilich zu billigeren Preisen, an Potaschefabriken, Alaunwerke etc. verkaufen, — die andere ungleich vortheilhaftere aber würde darin bestehen, dass man mit der Einäscherung auch die Potaschenfabrikation verbindet, d. h. dass man, am besten ganz in der Nähe der auf dem Westerwalde befindlichen bedeutenden Braunkohlengruben, eine oder mehrere Stationen errichtet, an welchen die Asche ausgelaugt, die Lauge eingedampft, und die Salzmasse calcinirt wird, welche Fabrikation ein verhältnissmässig nur kleines Anlagecapital erfordert. — Bedenkt man, dass schon die getrocknete und einzuäschernde Wucherblume selbst als Brennmaterial zum Abdampfen der Lauge benutzt werden kann, sowie dass die Braunkohlenabfälle auf dem Westerwalde zu sehr billigen Preisen zu haben sind, so ergiebt sich leicht, dass die Kosten für Brennmaterial sich ungewöhnlich billig stellen werden.

Wird es denn aber nicht bald an Material zur Potaschenfabrikation fehlen, wenn das Sammeln der Wucherblume anfängt gewinnbringend zu werden? Auf diese Frage antworte ich, in den ersten zehn Jahren noch nicht, denn so leicht lässt sich der gefährliche Feind nicht austreiben. Je rascher es aber daran fehlen wird, um so vollständiger ist mein Zweck erreicht:

Vertilgung der Wucherblume.

XIV.

Untersuchung der warmen Quelle des Gemeindebades in Wiesbaden.

Von

Friedrich Carl

aus Neustadt a. d. Aisch.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Geheimen Hofrathes und Professors Dr. Fresenius zu Wiesbaden).

(Aus den Jahrb. des Vereins für Naturkunde im Herzogth. Nassau. Heft XI).

Die Quelle dieses Wassers ist unmittelbar hinter dem Badehause gefasst und fliesst in einer Entfernung von 30 bis 40 Schritten von diesem Bassin zu Tage. Das zur Untersuchung verwendete Wasser wurde an den steinernen Ausflussröhren in grossen weissen Flaschen aufgefangen. In diesen betrachtet schien es vollkommen klar, und liess kaum einen gelblichen Schein wahrnehmen.

Die aufsteigenden Gasblasen sind nicht zahlreich. Der Geschmack des Wassers ist dem des Kochbrunnens ähnlich; ein Geruch ist kaum wahrnehmbar. Reagenspapiere verändert das Wasser in keiner Weise.

Die Temperatur des Wassers beträgt an den Ausflussröhren bei 17,5° C. (am 8. Juli 1856 erforscht) 49,5° C. und das specifische Gewicht, bestimmt mit Hülfe eines Pyknometers am 8. Juli 1856 bei 19° C.

Erste Bestimmung	1,004988
Zweite „	1,004932
Also im Mittel	1,004960

Das wie gesagt fast klare Wasser setzt bei längerem Stehen einen sehr geringen Niederschlag ab, der aus denjenigen Salzen besteht, die nur durch Vermittlung freier Kohlensäure gelöst waren.

Wird das Wasser längere Zeit gekocht und zwar mit der Vorsicht, dass man es stets auf gleichem Niveau erhält, so scheidet sich derselbe Niederschlag ab. Diess

berücksichtigend zerfiel auch die Analyse in die des besagten Niederschlages und in die des hiervon abfiltrirten Wassers.

Was die qualitative Analyse anbelangt, so verweise ich auf die des hiesigen Kochbrunnens, ausgeführt von Herrn Geh. Hofrath Professor Dr. Fresenius, sowie ich mich auch bei der quantitativen Analyse ganz an diese Arbeit anlehnte. (Vergleiche chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau von Professor Dr. Fresenius.) Ich begnüge mich daher, nur bei denjenigen Bestimmungen mein Verfahren anzugeben, bei welchen mit der Zeit bessere oder bequemere Methoden bekannt geworden waren.

Quantitative chemische Analyse.

I. Ausführung.

1. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

a. 602,976 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt 0,1517 entsprechend Schwefelsäure 0,086313 p/m.

b. 602,976 Grm. Wasser lieferten schwefelsauren Baryt 0,1512 entsprechend Schwefelsäure 0,086029 p/m.

Mittel: 0,086171 p/m.

2. *Bestimmung des Chlors und Broms zusammen.*

a. 100,496 Grm. lieferten Chlor- und Bromsilber: 1,4860 = Chlor und Brom: 3,655468 p/m.

b. 50,248 Grm. lieferten Chlor- und Bromsilber: 0,7417 = Chlor und Brom: 3,650672 p/m.

c. 100,496 Grm. lieferten Chlor- und Bromsilber: 1,4938 = Chlor und Brom: 3,674873 p/m.

d. 50,248 Grm. lieferten Chlor- und Bromsilber: 0,7387 = Chlor und Brom: 3,634373 p/m.

Mittel: 3,653846 p/m.

3. *Bestimmung des Chlors und Broms einzeln.*

Der Bromgehalt wurde aus einer Salzmasse bestimmt, die durch Abdampfen von 19898,208 Grm. Wasser erhalten worden war. Dieselbe wurde zu diesem Behufe mit Spiri-

aus ausgezogen und nach der Fehling,schen Methode mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt.

Der erhaltene und geschmolzene Niederschlag wog: 1,1032 Grm.

Hiervon wurden:

a. 0,4210 Grm. im Chlorstrome behandelt und nahmen darin ab: 0,0115 Grm. = Brom: 0,002721 p/m.

b. 0,4540 Grm. ebenso behandelt nahmen ab: 0,0120 Grm. = 0,002633 Brom p/m.

Mittel: 0,002677 Brom p/m.

Der nach dem Abfiltriren genannten Chlor- und Bromsilbers gewonnene Niederschlag zeigte beim Behandeln im Chlorstrom keine Gewichtsabnahme mehr.

Vorhanden sind Chlor und Brom zusammen; 3,653846 p/m.
Davon ab Brom 0,002677 p/m.
bleibt Chlor 3,651169 p/m.

3. *Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.*

a. 251,24 Grm. Wasser hinterliessen beim Abdampfen und Erhitzen im Oelbade auf 180° C. Rückstand: 1,6670 Grm. = 6,630711 p/m.

b. 251,24 Grm. Wasser ebenso behandelt ergaben Rückstand: 1,6690 = 6,643050 p/m.

Mittel: 6,636880 p/m.

5. *Ueberführung der Salzmenge von Nro. 4 in schwefelsaure Salze.*

Der Rückstand von Nro. 4 wurde mit Schwefelsäure behandelt und einer starken Glühhitze ausgesetzt. Er wog 1,9680 = 7,833147 p/m.

6. *Bestimmung der Kieselsäure.*

a. Der Rückstand von Nro. 5 liess beim Behandeln mit Wasser und Salzsäure zurück 0,0142 Grm.

Diese mit Natronkali geschmolzen, ergaben einen Gehalt von schwefelsaurem Kalk 0,0030 Grm.
bleibt reine Kieselsäure 0,0112 Grm.

b. Der Rückstand b von No. 4 liess beim Behandeln mit Salzsäure zurück reine Kieselsäure: **0,0112** Grm. = **0,044578** p/m.

7. Bestimmung der Kohlensäure.

Hierzu wurde das Wasser in Gläsern aufgefangen, die eine Mischung von Ammoniak und Chlorbaryumlösung enthielten. In dem entstehenden Niederschlage wurde die Kohlensäure auf maassanalytischem Wege bestimmt:

a. **327,6** Grm. Wasser lieferten Kohlensäure **0,157535** = **0,481170** p/m.

b. **316,4** Grm. Wasser lieferten Kohlensäure **0,162550** = **0,513748** p/m.

c. **342,9** Grm. Wasser lieferten Kohlensäure **0,162550** = **0,500307** p/m.

Mittel: **0,498408** p/m.

8. Bestimmung des Kalis und Natrons zusammen.

a. **301,488** Grm. Wasser wurden mit **0,07** Grm. Chlorbaryum versetzt, dann mit alkalifreier Kalkmilch gekocht, filtrirt, der Kalk mit Ammon und kohlensaurem Ammon entfernt, das Filtrat im Luftbade zur Trockne gebracht und zuletzt einer gelinden Glühhitze unterworfen. Der Rückstand betrug **1,6275** Grm. Gelöst liess dieser Rückstand noch Spuren von Magnesia fallen. Nach Abfiltriren derselben erhielt man reine Chlorkalimetalle **1,6172** = **5,364060** p/m.

b. **301,488** Grm. Wasser, eben so behandelt, lieferten **1,6025** Chloralkalimetalle = **5,311322** p/m.

Mittel: **5,337691** p/m.

9. Trennung des Kalis von Natron.

a. Der Rückstand von No. 8 lieferte beim Behandeln mit Platinchlorid: Kaliumplatinchlorid **0,1730** Grm.

Dieses beim Behandeln mit Oxalsäure reines Platin = **0,0629**, entsprechend Kalium: **0,024863** = Chlorkalium: **0,047405** = **0,157236** p/m.

b. Der Rückstand b. von No. 8 wurde in Weingeist gelöst und mit einer weingeistigen Lösung von Platinchlorid

versetzt. Es fiel nieder völlig reines Kaliumplatinchlorid: **0,1405**, entsprechend Kalium: **0,022480** = Chlorkalium: **0,042862** = **0,142168** p/m.

Mittel: Kalium **0,078513** p/m.
Chlorkalium **0,149702** p/m.

Vorhanden sind Chlorkalium + Chlornatrium: **5,337691** p/m.
davon ab Chlorkalium: **0,149702** p/m.
bleibt Chlornatrium: **5,187989** p/m.

10. *Bestimmung des Ammons.*

2009,92 Grm. Wasser wurden mit Salzsäure versetzt in einer Retorte mit der grössten Vorsicht eingeengt. Dann mit frisch gekochter Natronlauge versetzt und der Destillation unterworfen. Das Destillat wurde in Salzsäure von bekanntem Gehalte aufgefangen und das Ammon in demselben durch Titriren der noch freien Säure mit Natronlauge bestimmt.

Es ergab Ammonium: **0,010443** = **0,005195** p/m.

11. *Bestimmung des Eisens.*

a. **4823,808** Grm. Wasser wurden unter Zusatz von Salzsäure auf ein geringes Volumen gebracht und hierin der Eisengehalt, nach vorhergegangener Reduction, mit Chamäleonlösung bestimmt.

Es enthielt: **0,006257** Eisen = **0,001297** p/m.

b. **4019,840** Grm. Wasser, eben so behandelt, lieferten Eisen: **0,005218** = **0,001298** p/m.

Diese entsprechen: **0,001668** Eisenoxydul p/m. oder **0,003708** Eisenoxyd p/m.

12. *Bestimmung der Gesammtmenge des Kalkes und der Magnesia.*

a. **1004,96** Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk: **0,7898** = **0,785901** p/m., entsprechend Kalk: **0,44010456** p/m. und pyrophosphorsaure Magnesia: **0,1576** = Magnesia: **0,056609**

Das Waschwasser entsprach phosphors. Ammoniak-Magnesia: **0,0080** = Magnesia: **0,002329**

Summa: Magnesia **0,058938** = **0,0586471** p/m.

b. **1004,96** Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk: **0,7930** = **0,789087** p/m., entsprechend Kalk: **0,44188872** p/m. und pyrophosphorsaure Magnesia: **0,1479** = Magnesia: **0,053125**

Das Waschwasser entsprach phosphors. Ammoniak-Magnesia: **0,0081** = Magnesia: **0,002358**

Summa: Magnesia **0,055483** = **0,055209** p/m.
Mittel: Kalk = **0,440996** p/m.
Magnesia = **0,056928** p/m.

13. *Bestimmung des kohlensauren Kalks.*

a. **1205,952** Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk: **0,3240** = **0,268667** p/m.

b. **1205,952** Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk: **0,3264** = **0,270657** p/m.

Mittel: **0,269662**, entsprechend Kalk: **0,151017** p/m.

15. *Bestimmung des Kalks im gekochten Wasser.*

a. **1205,952** Grm. Wasser liefert in kohlensauren Kalk: **0,5984** = **0,496205** p/m. = Kalk: **0,277874** p/m.

b. **1205,952** Grm. Wasser lieferten kohlensauren Kalk: **0,6138** = **0,508975** p/m. = Kalk: **0,285026** p/m.

Mittel: **0,281450** Kalk p/m.

15. *Bestimmung der Magnesia im gekochten Wasser.*

a. **1205,952** Grm. Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia: **0,1957**, entsprechend Magnesia: **0,068714** = **0,056979** p/m.

b. **1205,952** Grm. Wasser lieferten pyrophosphorsaure Magnesia: **0,1792**, entsprechend Magnesia: **0,064367** = **0,053374** p/m.

Mittel: Magnesia **0,055176** p/m.

16. *Bestimmung der kohlensauren Magnesia.*

Gesammtmenge der Magnesia **0,056928** p/m.
Im gekochten Wasser ist Magnesia **0,055176** p/m.

Restirt **0,001752** p/m. Magnesia als an Kohlensäure gebunden.

II. Berechnung.

a. Schwefelsaurer Kalk.

Schwefelsäure ist vorhanden	0,086171
diese bindet Kalk	0,060319
zu schwefelsaurem Kalk	0,146490

b. Brommagnesium.

Brom ist vorhanden	0,002677
dies bindet Magnesium	0,000401
zu Brommagnesium	0,003078

c. Chlorcalcium.

Kalk ist im gekochten Wasser	0,281450
davon ist an Schwefelsäure gebunden	0,060319
Rest	0,221131
entsprechend Calcium	0,157950
welches bindet Chlor	0,280045
zu Chlorcalcium	0,437995

d. Chlormagnesium.

Magnesium ist im gekochten Wasser	0,0331056
davon ist gebunden an Brom	0,0004010
Rest	0,0327046
welches bindet Chlor	0,0966420
zu Chlormagnesium	0,1293466

e. Chlorkalium.

Kalium ist vorhanden	0,078513
welches bindet Chlor	0,071185
zu Chlorkalium	0,149698

f. Chlorammonium.

Ammonium ist vorhanden	0,005195
welches bindet Chlor	0,010234
zu Chlorammonium	0,015429

g. Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden			3,651169
davon ist gebunden an	Calcium	0,280045	
	„ Magnesium	0,096642	
	„ Kalium	0,071185	
	„ Ammonium	0,010234	
	Summa		0,458106
	Rest		3,193063
welches bindet Natrium			2,071078
	zu Chlornatrium		5,264141

h. Kohlensaurer Kalk.

In dem beim Kochen entstehenden Niederschlage ist Kalk	0,151017
welcher bindet Kohlensäure	0,118645
zu kohlensaurem Kalk	0,269662

i. Kohlensaure Magnesia.

In dem beim Kochen entstehenden Niederschlage ist Magnesia	0,001752
welche bindet Kohlensäure	0,001927
zu kohlensaurer Magnesia	0,003679

k. Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden	0,001668
welches bindet Kohlensäure	0,001019
zu kohlensaurem Eisenoxydul	0,002687

l. Freie Kohlensäure.

Kohlensäure ist im Ganzen vorhanden			0,498408
davon ist gebunden (zu neutralen Verbindungen)			
	an Kalk	0,118645	
	„ Magnesia	0,001927	
	„ Eisenoxydul	0,001019	
	Summa		0,121591
	Rest		0,376817
Da aber letztere Salze als doppeltkohlensaure vorhanden sind, so geht an Kohlensäure noch ab			0,121591
bleibt wirklich freie Kohlensäure			0,255226

m. Kieselsäure.

ist vorhanden 0,044578

n. Vergleichung des Chlorgehaltes der einzelnen Chlormetalle mit dem direct gefundenen

Das Wasser enthält Chlor		3,651169
die Chlormetalle mit Ausnahme des Chlornatriums enthalten	0,458106	
das direct gefundene Chlornatrium enthält	3,146872	
	Summa	3,604978

o. Vergleichung des Gesammtrückstandes, den das Wasser beim Abdampfen und Erhitzen bis 180 C. liefert, mit der Summe der einzelnen Bestandtheile.

Chlornatrium	5,264141	
Chlorkalium	0,149698	
Chlorcalcium	0,437995	
Chlormagnesium	0,129346	
Brommagnesium	0,003078	
Schwefelsaurer Kalk	0,146490	
Kieselsäure	0,044578	
Kohlensaurer Kalk	0,269662	
Magnesia	0,001752	
Eisenoxyd	0,003708	
	Summa	6,450448
Direct wurde gefunden		6,636880

Dieser Ueberschuss rührt davon her, dass das Chlorcalcium, wie auch der schwefelsaure Kalk, nicht vollständig entwässert werden konnten.

p. Vergleichung des Gesammtrückstandes, den das Wasser beim Abdampfen, Behandeln mit Schwefelsäure und nach heftigem andauernden Glühen lieferte, mit der Summe der einzelnen Bestandtheile, berechnet als schwefelsaure Salze:

Chlornatrium	5,264141	entspr.	schwefels.	Natron	6,393328
Chlorkalium	0,149698	„	„	Kali	0,174871
Chlorcalcium	0,437998	„	„	Kalk	0,537029
Chlormagnes.	0,129346	„	schwefels.	Magnesia	0,163522
Brommagnes.	0,003078	„	„	„	0,002008
Schwefels. Kalk	0,146490	„	„	Kalk	0,146490
				Latus	7,417248

			Uebertrag	7,417248
Kieselsäure	0,044578	„	Kieselsäure	0,044578
Kohlens. Kalk	0,269662	„	schwefels. Kalk	0,366740
Magnesia	0,001752	„	„ Magnesia	0,005256
Eisenoxyd	0,003708	„	„ Eisenoxyd	0,005562
			Summa	7,839384

Die direct gefundene Gesammtmenge des Rückstandes übergeführt in schwefelsaure Salze betrug 7,833147 p/m.

III. Zusammenstellung.

A. In 1000 Theilen Wasser sind enthalten:

a. Feste Bestandtheile.

α. In reinem Wasser lösliche:

Chlornatrium	5,264141	
Chlorkalium	0,149698	
Chlorammonium	0,015429	
Chlorcalcium	0,437995	
Chlormagnesium	0,129346	
Brommagnesium	0,003078	
Schwefelsaurer Kalk	0,146490	
Kieselsäure	0,044578	
Summa		6,190755

β. In reinem Wasser unlösliche, durch Vermittlung der Kohlensäure gelöste:

Kohlensaurer Kalk	0,269662	
Kohlensaure Magnesia	0,003679	
Kohlens. Eisenoxydul	0,002687	
Summa		0,276028
Summa der festen Bestandtheile		6,466783

b. Gase.

Kohlensäure, welche mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden ist:	0,121591	
Kohlensäure, wirklich freie	0,255226	
Sogenannte freie Kohlensäure		0,376817
Summa aller Bestandtheile		6,843600

Auf Volumina berechnet beträgt die in 1000 Grm. Wasser enthaltene wirklich freie Kohlensäure 153,229 C. C. und die sogenannte freie 226,359 C. C. bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand.

B. In einem Pfund Wasser, gleich 7680 Gran, sind enthalten Grane:

Chlornatrium	40,428602	
Chlorkalium	1,149680	
Chlorammonium	0,118494	
Chlorcalcium	3,363801	
Chlormagnesium	0,993377	
Brommagnesium	0,023639	
Schwefelsaurer Kalk	1,125043	
Kieselsäure	0,342359	
Kohlensaurer Kalk	2,071004	
Kohlensaure Magnesia	0,028254	
Kohlens. Eisenoxydul	0,020436	
Summa der festen Bestandtheile		49,664689
Kohlensäure, welche mit den einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren Salzen verbunden ist	0,933818	
Wirklich freie Kohlensäure	1,960135	
Sogenannte freie Kohlensäure		2,893953
Summa aller Bestandtheile		52,558642

Die wirklich freie Kohlensäure beträgt im Pfund = 32 Cubikzoll, 4,903 Cubikzoll, die sogenannte freie Kohlensäure 7,243 Cubikzoll bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand.

XV.

Chemische Analyse der heissen Mineralquelle im Badehaus zum Spiegel in Wiesbaden.

Von

G. Kerner jr.

(Ausgeführt im chemischen Laboratorium des Herrn Geh. Hofraths Prof. Dr. R. Fresenius.)

(Aus den Jahrb. des Vereins für Naturkunde im Herzogth. Nassau. Heft XI.)

Auf Veranlassung des Herrn Geh. Hofrath Professor Dr. Fresenius dahier, behufs der Vergleichung der verschiedenen hiesigen heissen Mineralquellen in Betreff ihres Gehalts, unternahm ich die chemische Analyse der Quelle, welche dem Badehaus zum Spiegel das Wasser für die Bäder liefert.

Die Quelle selbst befindet sich unweit des Kochbrunnens, unter dem Eingang des Badehauses zum weissen Schwanen und ist von der Ausflussröhre etwa 180′ entfernt. Ueber ihre physikalischen Verhältnisse lässt sich im Allgemeinen das Gleiche anführen, was Herr Geh. Hofrath Prof. Fresenius in seiner Abhandlung über den Kochbrunnen (Chemische Untersuchung der wichtigsten Mineralwasser des Herzogthums Nassau. Wiesbaden, 1850) bemerkt. Mehrere Operationen, die gewöhnlich bei der Analyse von Mineralwassern an der Quelle selbst ausgeführt werden, konnten bei dieser keine Anwendung finden (wie z. B. das Auffangen der sich entwickelnden Gase), indem die örtlichen Verhältnisse einen Zutritt zu der Quelle nicht gestatten.

Als Temperatur ergab sich bei wiederholten Beobachtungen in der letzten Woche des Monats August im Durchschnitt = 66,2° C. (die Temperatur der Luft = 18 bis 22° C.) und es soll solche nach Aussage des Hausbe-

sitzers zu allen Jahreszeiten constant sein. In grossen weissen Flaschen zeigt das Wasser eine gelbliche Farbe, enthält aber augenscheinlich weniger suspendirte Stoffe als das des Kochbrunnens. Sein spec. Gewicht ist mit dem Piknometer bestimmt im Mittel von drei Bestimmungen = 1,00628. In Bezug auf seinen Geschmack und den sehr schwach ammoniakalischen Geruch kömmt es dem Wasser des Kochbrunnens ganz gleich.

Die Ausführung der qualitativen chemischen Analyse füge ich hier nicht bei, von den bei der quantitativen Analyse befolgten Methoden ebenfalls nur diejenigen, welche von den im Jahre 1850 von Herrn Geh. Hofrath Prof. Fresenius angewandten abweichen und verweise hierin auf obige, die besagten Punkte ausführlich erläuternde Schrift.

I. Ausführung der quantitativen Analyse.

1. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

a. 603,768 Grm. lieferten 0,0851 schwefelsauren Baryt = 0,0485501 Schwefelsäure p/m.

b. 603,768 Grm. lieferten 0,0860 schwefelsauren Baryt = 0,049048 Schwefelsäure p/m.

Mittel: 0,04879905 p/m.

2. *Bestimmung des Chlors und Broms zusammen.*

a. 50,314 Grm. lieferten 0,9638 Chlor- und Bromsilber = 18,678010 p/m.

b. 50,314 Grm. lieferten 0,9629 Chlor- und Bromsilber = 18,660891 p/m.

Mittel: 18,6699505.

3. *Bestimmung des Chlors und Broms einzeln.*

17710,528 Grm. des Wassers wurden, unter Zusatz von kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction, bei gelinder Hitze, zuletzt im Wasserbad, zur Trockne verdampft, die erhaltene Salzmasse zu wiederholten Malen mit rectificirtem Alkohol ausgekocht, vom Ungelösten (vide Bestimmung 9.) abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und im Rückstand das Brom nach Fehling bestimmt

(durch partielle Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd und Behandeln des geschmolzenen Silberniederschlags im Chlorstrom etc. Fresenius, quant. Analyse § 137, 1). Hiebei ergab sich der Bromgehalt des Wassers in zwei übereinstimmenden Versuchen = 0,0025080 p/m. = 0,0071 Bromsilber. Nach 2. erhalten 18,6699505 Chlor- und Bromsilber darin 0,0071 Bromsilber — bleibt 18,6628505 Chlorsilber = = 4,6150568 Chlor p/m.

4. Bestimmung der Kieselsäure.

a. 201,256 gaben 0,0123 = 0,06091 p/m.
b. 1000 gaben 0,06102.
Mittel: 0,060965 p/m.

5. Bestimmung der Kohlensäure.

a. 354,4 Grm. frisch geschöpften Wassers wurden mit einer Lösung von Chlorbaryum in Ammonflüssigkeit während 14 Tage in einer fest verschlossenen Flasche digerirt, der dadurch entstandene Niederschlag von kohlensaurem Baryt abfiltrirt und darin die Kohlensäure maassanalytisch bestimmt (nach Fresenius, quant. Analyse § 204).

Erhalten: kohlensauren Baryt = 3,4708604 p/m. = 0,774667 Kohlensäure p/m.

b. 395,6 Grm. wurden wie in a. behandelt und lieferten:
= 3,4801907 kohlensauren Baryt p/m.
= 0,77675 Kohlensäure p/m.
Mittel: 0,7757085.

6. Bestimmung des Kali und Natrons.

a. 211,319 Grm. lieferten 1,4687 reine Chloralkalimetalle = 6,95025 p/m.

a. 201,256 Grm. lieferten 1,3989 Chloralkalimetalle = 6,95103 p/m.

Mittel: 6,950640.

Aus den bei b. erhaltenen Chloralkalimetallen wurde durch Platinchlorid abgeschieden = 0,028524 Chlorkalium = 0,141718 p/m.

Weitere 201,256 Grm. des Wassers ergaben einen Gehalt von Chlorkalium = 0,0286727
= 0,142468 p/m.
Mittel = 0,142098 p/m.

Mittel der Gesammtmenge der Chloralkalimetalle	6,950640
Mittel des Chlorkalium-Gehaltes	0,142098
daher Chlornatrium	6,808542

7. *Bestimmung des Ammons.*

2012,56 Grm. des mit Salzsäure angesäuerten Wassers wurden in einer Retorte durch Abdampfen auf ungefähr $^1/_8$ des ursprünglichen Volumens gebracht, der Rückstand mit frisch ausgekochter Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt. Die hierbei entweichenden Dämpfe wurden in einer Vorlage verdichtet, in welche zuvor eine verdünnte Salzsäure von bestimmtem Sättigungsvermögen gegeben worden, nach vollständigem Erkalten des Apparats die Menge der durch Ammon nicht abgestumpften Salzsäure durch Titrirung mit einer Natronlauge von bekanntem Gehalt bestimmt und so der Ammon-Gehalt der 2012,56 Grm. Wasser = 0,020153 gefunden.

Auf 1000 berechnet = 0,0100136 Ammoniumoxyd = 0,0069325 Ammonium p/m.

8. *Bestimmung des Eisens.*

Auf maassanalytischem Wege nach Marguerite.

1000 C. C. (= 1006,28 Grm.) des Wassers wurden unter Zusatz von etwas Salzsäure auf 40 C. C. verdampft, diese Flüssigkeit unter den bekannten Maassregeln mit Zink bis zur Entfärbung erhitzt und nun nach dem Erkalten durch Titrirung mit einer sehr verdünnten Chamäleonlösung von bekannter Oxydationsfähigkeit der Eisengehalt des Wassers direct gefunden = 0,0035595 = 0,0035383 p/m. Eisen = 0,0045492 p/m. Eisenoxydul.

Zwei weitere auf dieselbe Weise angestellte Versuche gaben das gleiche Resultat.

8. *Bestimmung des Manganoxyduls.*

Nach R. Bunsen.

Der in 3. erhaltene Salzrückstand wurde nach Entfernung des Brommagnesiums durch Weingeist in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und Eisen und Mangan in der Lösung durch kohlensauren Baryt getrennt. Das zuletzt resultirende stark geglühte Manganoxyduloxyd wurde im Bunsen'schen Jodbestimmungsapparate mit concentrirter Salzsäure drei Minuten lang gekocht. Das sich entwickelnde Chlor in eine Lösung von Jodkalium geleitet, schied daraus Jod ab, dessen Menge durch Titrirung (nach Fresenius, quant. Analyse § 196) bestimmt (je 1 Aeq. = 3 Aeq. Manganoxydul), den Gehalt des Wassers an Manganoxydul angab. In 17710,5 Grm. des Wassers auf diese Art gefunden = 0,007190059 Manganoxydul = 0,000405 p/m.

10. *Bestimmung des kohlensauren Kalks.*

704,396 Grm. des Wassers wurden unter zeitweiser Erneuerung des verdunstenden Wassers durch destillirtes $1^1/_2$ Stunden lang gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde zur Bestimmung des durch Vermittlung der Kohlensäure gelöst gewesenen kohlensauren Kalks (Bstg. 10) und der auf die gleiche Weise vorhandenen kohlensauren Magnesia (Bstg. 12) verwandt. Die Analyse der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit ergab andererseits die Menge des Kalks und der Magnesia, welche in löslichen Verbindungen im Wasser enthalten waren (Bstg. 11 u. 13).

a. Erhalten: kohlensaurer Kalk = 0,2926 = 0,163856 Calciumoxyd = 0,23262 Calciumoxyd p/m

b. Bei gleicher Behandlung von weiteren 704,39 Grm. des Wassers erhalten: kohlensaurer Kalk 0,2915 = 0,16324 Calciumoxyd = 0,23174 p/m.

Mittel: 0,23218 Calciumoxyd p/m.

11. *Bestimmung des Kalks in gekochtem Wasser.*

Im Filtrate von 10.

a. Erhalten: kohlensaurer Kalk = 0,3032 = 0,1698 Calciumoxyd = 0,24106 Calciumoxyd p/m.

b. Erhalten: kohlensaurer Kalk = 0,3043 = 0,1700 Calciumoxyd = 0,24133 Calciumoxyd p/m.

Mittel: 0,241195 Calciumoxyd p/m.

12. *Bestimmung der kohlensauren Magnesia.*

In der nach Abscheidung des Kalks aus dem wiedergelösten Niederschlag in 10 erhaltenen Flüssigkeit:

a. Erhalten: pyrophosphorsaure Magnesia
= 0,0099 = 0,00356 Magnesia
= 0,005054 p/m.

b. Erhalten: pyrophosphorsaure Magnesia
= 0,0122 = 0,00438 Magnesia
= 0,006216 p/m.

Mittel: 0,005635 Magnesia p/m.

13. *Bestimmung der Magnesia im gekochten Wasser.*

In der nach Abscheidung des Kalks in 11. erhaltenen Flüssigkeit.

a. Erhalten: pyrophosphorsaure Magnesia
= 0,1476 = 0,05301 Magnesia
= 0,07526 Magnesia p/m.

b. Erhalten: pyrophosphorsaure Magnesia
= 0,1482 = 0,05323 Magnesia
= 0,07556 Magnesia p/m.

Mittel: 0,07546 Magnesia p/m.

14. *Bestimmung der festen Bestandtheile im Ganzen.*

a. 201,256 Grm. Wasser, in einer Platinschale vorsichtig zur Trockne verdampft, gaben einen Rückstand (vor dem Wägen bei 160° C. getrocknet) = 1,6485 = 8,141372 p/m.

b. 201,256 Grm., eben so behandelt, lieferten einen Rückstand = 1,6511 = 8,203979 p/m.

Mittel: 8,172675.

Rückstand a. in schwefelsaure Salze übergeführt und stark geglüht wog: 1,9942 = 9,9094 p/m.

„ b. eben so behandelt wog: 1,9946 = 9,9115 p/m.

Mittel: 9,9109 p/m.

II. Berechnung der quantitativen Analyse.

a. Schwefelsaurer Kalk.

Schwefelsäure ist vorhanden (nach 1.)		0,048799
welche bindet Kalk		0,034159
zu schwefelsaurem Kalk		0,082958

b. Brommagnesium.

Brom ist vorhanden (nach 3.)		0,002508
welches bindet Magnesium		0,000376
zu Brommagnesium		0,002884

c. Chlorcalcium.

Kalk im gekochten Wasser		0,241195
davon ist gebunden an Schwefelsäure (a.)		0,034159
	Rest	0,207036
entsprechend Calcium		0,147883
welches bindet Chlor		0,262196
zu Chlorcalcium		0,410079

d. Chlormagnesium.

Magnesia im gekochten Wasser		0,075460
welche entspricht Magnesium		0,045276
davon ist gebunden an Brom (b.)		0,000376
	Rest	0,044900
welches bindet Chlor		0,131846
zu Chlormagnesium		0,176746

e. Chlorkalium.

Chlorkalium ist vorhanden (nach 6.)	0,142098
darin Chlor gebunden	0,067571

f. Chlorammonium.

Ammonium ist vorhanden (nach 7.)	0,006933
welches bindet Chlor	0,013657
zu Chlorammonium	0,020589

g. Chlornatrium.

Chlor ist vorhanden (nach 3.)	4,615056
davon ist gebunden an:	

	Uebertrag:	4,615056
Calcium (nach c.)	0,262196	
Magnesium (nach d.)	0,131846	
Kalium (nach e.)	0,067571	
Ammonium (nach f.)	0,013657	
	Summa	0,475270
	Rest	4,139786

welches an Natrium gebunden entspricht = Chlornatrium 6,824923

Bei Ausführung der Analyse wurde gefunden — Chlornatrium 6,808542

h. Kohlensaurer Kalk.

Kalk im Niederschlag des gekochten Wassers (nach 10.)	0,232180
welcher bindet Kohlensäure	0,182427
zu kohlensaurem Kalk	0,414607

i. Kohlensaure Magnesia.

Magnesia im Niederschlag des gekochten Wassers (nach 12.)	0,005635
welche bindet Kohlensäure	0,006198
zu kohlensaurer Magnesia	0,011833

k. Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden (nach 8.)	0,004549
welches bindet Kohlensäure	0,002780
zu kohlensaurem Eisenoxydul	0,007329

l. Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden (nach 9.)	0,000405
welches bindet Kohlensäure	0,000250
zu kohlensaurem Manganoxydul	0,000655

m. Freie Kohlensäure.

Kohlensäure ist im Ganzen vorhanden (nach 5.)	0,775708
davon ist gebunden zu neutralen Verbindungen:	

	Uebertrag:	0,775708
an Kalk (nach h.)	0,182427	
an Magnesia (nach i.)	0,006198	
an Eisenoxydul (nach k.)	0,002780	
an Manganoxydul (nach l.)	0,000250	
	Summa	0,191655
daher sogenannte freie Kohlensäure		0,584953
Kohlensäure als Lösungsmittel der kohlensauren Salze		0,191655
Daher wirklich freie Kohlensäure		0,392398

n. Freie Kieselsäure.

(NB. Ein unbestimmbar kleiner Theil derselben ist an Thonerde gebunden, indem von letzterer in einer in Platina eingedampften Probe des Wassers Spuren qualitativ nachgewiesen werden konnten.)

Nach 4. erhalten Kieselsäure 0,060965

o. Vergleichung der durch die Analyse erhaltenen Gesammtmenge der fixen Bestandtheile mit der durch Einzelbestimmung und Berechnung gefundenen.

Nach II. sind enthalten in 1000 Theilen des Wassers:

Chlornatrium	6,824923
Chlorkalium	0,142098
Chlorcalcium	0,410079
Chlormagnesium	0,176746
Brommagnesium	0,002884
Schwefelsaurer Kalk	0,082958
Kieselsäure	0,060965
Kohlensaurer Kalk	0,414607
Kohlensaure Magnesia	0,011833
Eisenoxyd	0,005235
Kohlensaures Manganoxydul	0,000655
	8,132983

Nach 14, gefunden im Mittel von zwei Bestimmungen: 8,172675.

p. Zusammenstellung der fixen Bestandtheile als schwefelsaure Salze aufgeführt, mit Berücksichtigung der Zersetzung, welche einzelne derselben in der Glühhitze erleiden.

Die Gesammtmenge der in o. durch Rechnung und der in 14. durch den Versuch gefundenen fixen Bestandtheile können deshalb nicht vollkommen übereinstimmen,

weil der bei 160° getrocknete Rückstand während des Wägens so schnell Wasser anzieht, dass ein constantes, als richtig anzunehmendes Gewicht desselben schwer bestimmbar ist. Ueberdies kann mit Bestimmtheit nicht festgestellt werden, in welchen Verbindungsverhältnissen einzelne der Körper bei 160° in dem Rückstand enthalten sind. Es wurden deshalb in 14. die Salze in schwefelsaure Verbindungen übergeführt und geglüht, was nun eine genaue Vergleichung der durch Einzelbestimmung und Rechnung gefundenen mit den bei der Analyse erhaltenen fixen Bestandtheilen möglich macht.

Chlornatrium als schwefelsaures Natron	8,2888
Chlorkalium als schwefelsaures Kali	0,1659
Chlorcalcium als schwefelsaurer Kalk	0,5028
Chlormagnesium als schwefelsaure Magnesia	0,2234
Brommagnesium als schwefelsaure Magnesia	0,0018
Schwefelsaurer Kalk	0,0829
Kieselsäure	0,0609
Kohlensaurer Kalk als schwefelsaurer Kalk	0,5638
Kohlensaure Magnesia als schwefelsaure Magnesia	0,0169
Kohlensaures Eisenoxydul als Eisenoxyd	0,0052
Kohlensaures Manganoxydul als Manganoxyduloxyd	0,0004
Summa	9,9128

Nach 14. gefunden im Mittel: 9,9109.

III. Zusammenstellung der Analyse.

A. In 1000 Theilen des Wassers sind enthalten:

1) Feste Bestandtheile.

a. In reinem Wasser lösliche:

Chlornatrium	6,824923
Chlorkalium	0,142098
Chlorammonium	0,020589
Chlorcalcium	0,410079
Chlormagnesium	0,176746
Kieselsäure (im hydratischen Zustande)	0,060965
Brommagnesium	0,002884
Schwefelsaurer Kalk	0,082958
Summa	7,721342

b. In reinem Wasser unlösliche, durch Vermittelung der Kohlensäure gelöst:

Kohlensaurer Kalk	0,414697
Kohlensaure Magnesia	0,011833
Kohlensaurer Baryt und Strontian	Kleine Spuren.
Kohlensaures Eisenoxydul	0,007329
Kohlensaures Manganoxydul	0,000655
Kohlensaures Kupferoxyd	Unendl. kleine Spuren.
Summa	0,434424
In a.	7,721342
Summa der festen Bestandtheile	8,155666

2) Gase:

Kohlensäure, welche die kohlensauren Salze als doppelt kohlensaure in Lösung erhält	0,191655
Wirklich freie Kohlensäure	0,392398
giebt sogenannte freie Kohlensäure	0,584053
Summa der Gase	0,584053
Summa der festen Bestandtheile	8,155666
Summa aller Bestandtheile	8,739719

Berechnung der Gase auf ihre Volumina bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand in Cubikcentimetern.

Wirklich freie Kohlensäure	247,8 C. C.
Sogenannte freie Kohlensäure	368,9 „
Summa der Kohlensäure in 1000 Grm. d. Wassers	616,7 C. C.

B. In einem Pfund des Wassers = 7680 Gran sind enthalten:

1) Fixe Bestandtheile.

Chlornatrium	52,415408
Chlorkalium	1,098992
Chlorammonium	0,158123
Chlorcalcium	3,149406
Latus	56,821929

Uebertrag	56,821929
Chlormagnesium	1,357628
Brommagnesium	0,022149
Schwefelsaurer Kalk	0,637117
Kieselsäure	0,468211
Kohlensaurer Kalk	3,194181
Kohlensaure Magnesia	0,090877
Kohlensaures Eisenoxydul	0,056286
Kohlensaures Manganoxydul	0,005030
Summa der festen Bestandtheile	62,653408

2) Gase.

Kohlensäure, mit den kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden		1,471910
wirklich freie Kohlensäure		3,013616
Daher sogenannte freie Kohlensäure		4,485526
Summe der Gase	4,485526	
Summa der fixen Bestandtheile	62,653408	
Summa aller Bestandtheile	67,138934	

Die wirklich freie Kohlensäure beträgt in 1 Pfund (= 32 Cubikzoll)	7,954	Cub.-Z.
Die sogenannte freie Kohlensäure	11,600	„
Die Kohlensäure im Ganzen	19,554	Cub.-Z.

bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand.

XVI.
Notizen.

1) *Ueber das Vorkommen von Inosit, Harnsäure, Taurin, Leucin im thierischen Körper.*

Von Dr. A. Cloëtta.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX. 289.)

In der Absicht, zu ermitteln, ob die genannten Stoffe nur in einigen wenigen Geweben, in denen sie bisher gefunden worden, auftreten, oder sich in grösserer Verbreitung im thierischen Organismus finden, hat der Verf. eine Reihe von Versuchen angestellt, denen wir folgende Notizen entnehmen. Die Methode zur Ermittelung der fraglichen Substanzen war folgende. Die frischen zerhackten Gewebe wurden mit kühlem destillirtem Wasser 12—18 Stunden lang in Berührung gelassen, und häufig umgerührt. Die abgepresste Flüssigkeit wurde mit einigen Tropfen Essigsäure erhitzt, um Eiweiss und Blutfarbstoff zu coaguliren, hierauf colirt und das durchgelaufene, nachdem es bis auf $^1/_{10}$ des Volums abgedampft war, mit Bleizuckerlösung gefällt. Der hierbei entstandene Niederschlag wurde nicht weiter untersucht. Das Filtrat davon, klar und gelb gefärbt, lieferte mit Bleiessig einen Niederschlag, welcher Inosit, Harnsäure, Cystin u. s. w. enthielt, während in dem Filtrat davon sich bisweilen noch Taurin und Leucin vorfand. Der Blei-Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die in Wasser gelösten Substanzen schied man nach einem später anzuführenden Verfahren,

Die einzelnen Gewebe lieferten nun folgende Resultate:

1) *Die Lunge.* Der Auszug von 50 Pfd. Ochsenlungen gab in der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit zuerst zahlreiche krystallisirte Körner von Harnsäure, welche durch Filtration geschieden wurden. Das Filtrat, im Wasserbade so weit verdampft, bis eine kleine Probe beim Zusatz von Alkohol sich bleibend trübte, wurde mit dem

gleichen Volumen Alkohol vermischt, bis zum Verschwinden der Trübung erwärmt, und lieferte nach einigen Tagen eine krystallinische Masse, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heiss gesättigter, wässriger Lösung, klare rhombische Prismen von Inosit darstellte. Die Krystalle waren in Aether und kaltem Weingeist unlöslich, dagegen löslich in kochendem, verdünntem Weingeist, aus welchem sie sich in perlmutterglänzenden Blättchen abschieden. Sie schmeckten rein süss, waren in $6^1/_2$ Theil Wasser bei 24° C. löslich, verwitterten an der Luft, verloren bei 100° ihr Krystallwasser und hatten sowohl die charakteristischen Reactionen (s. dies. Journ. LIV, 405) als auch die Zusammensetzung des Inosit's $C_{12}H_{12}O_{12} + 4HO$. Mit einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd und Kali gaben die Krystalle in der Wärme eine grüne Lösung, darnach einen lockern grünlichen Niederschlag, während die überstehende Flüssigkeit blau war. Eine bemerkenswerthe Eigenschaft des Inosit's ist bisher übersehen worden, nämlich die, sich mit Bleioxyd zu verbinden, wodurch seine Auffindung und Scheidung aus thierischen Flüssigkeiten sehr erleichtert wird. Mit Bleizuckerlösung trübt sich Inositlösung nicht, mit Bleiessig giebt sie einen kleisterähnlichen Niederschlag, welcher in einer kohlensäurefreien Atmosphäre mit verdünntem Weingeist ausgewaschen und getrocknet, gelblich leicht zerreiblich ist und aus $5PbO + C_{12}H_{12}O_{12}$ bestand, eine sehr unwahrscheinliche Formel die vielleicht das Zersetzungsprodukt eines neutralern Salzes ist.

Aus dem vom basisch essigsauren Blei-Niederschlag abfiltrirten Lungensaft, wurde durch Schwefelwasserstoff das überschüssige Blei entfernt, und das Filtrat davon auf dem Wasserbade eingedampft. Die syrupsdicke Flüssigkeit versetzte man mit schwachem Weingeist und verdünnter Schwefelsäure, um die reichliche Menge der essigsauren Alkalien in schwefelsaure umzuwandeln und als solche zu entfernen. Aus dem Filtrat hiervon schaffte man die Schwefelsäure durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser weg, dampfte die klaren Lösungen ein, vermischte sie mit einem gleichen Volumen Alkohol und erwärmte, wodurch die anfangs entstandene Trübung wieder verschwand und

erhielt nach einigen Tagen an der Wand des Gefässes concentrisch gruppirte Nadeln. Diese lieferten beim Umkrystallisiren aus Wasser glasglänzende, luftbeständige, geruch- und geschmacklose Prismen mit allen Eigenschaften und der Zusammensetzung des Taurin's.

Die Schwefel und Stickstoff enthaltende Säure, welche Verdeil im Lungen-Parenchym fand, und die Lungensäure genannt worden (s. dies. Journ. LV, 186) ist dem Verfasser auf keine Weise darzustellen gelungen, und er vermuthet deshalb, dass Verdeil das Taurin mit derselben verwechselt hat, irregeleitet durch die lackmusröthende Eigenschaft des Taurin's.

Aus der weingeistigen Lösung, aus der sich das Taurin ausgeschieden hatte, wurde durch Kochen mit Bleioxydhydrat und nachmaliger Behandlung mit Schwefelwasserstoff, eine Flüssigkeit erhalten, die zur Syrupsdicke abgedampft, nicht süss schmeckt, keinen Traubenzucker enthielt, aber concentrische Kugeln von Leucin absetzte. Durch möglichste Concentration der Flüssigkeit und Auskochen mit absolutem Alkohol und Verdampfen der alkoholischen Flüssigkeit wurde schwach gelbliches Leucin erhalten, welches sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen liess und sich durch das wollige Sublimat charakterisirte, das beim Erhitzen im offenen Glasrohr entstand.

Dass Frerichs und Städeler in dem Lungensafte einer apoplectischen Frau kein Leucin fanden, kann seine Ursache darin haben, dass es entweder nicht darin vorhanden war, oder dass es wegen nicht zureichender Substanz unerkannt bleiben musste. Dass es aber kein Zersetzungsprodukt, während der Arbeit entstanden, ist, davon hat sich der Verf. durch einen wiederholten Versuch mit einer grösseren Menge von Ochsenlungen bei schneller Arbeit überzeugt. Er fand auch dieses Mal Harnsäure, Inosit und Leucin und hällt letzteres für präexistirend in der Lunge.

2) *Niere.* Aus 13 Pfd. Ochsennieren wurden 5—6 Grm. Inosit erhalten und in verhältnissmässig gleich grosser Menge ist er in der normalen Menschenniere enthalten. Neben dem Inosit schied sich ein bräunlicher pulverförmiger

Niederschlag aus, der durch Lösung in Kali und Behandlung der Lösung mit Kohlensäure, durchsichtige, mikroscopisch 6seitige Tafeln gab, wie sie für das Cystin beschrieben wurden. Durch starkes Ansäuren der Lösung mit Essigsäure, erhielt man noch mehr von diesen Krystallen. Es fand sich aber neben dem Cystin in dem pulverförmigen Niederschlag noch ein anderer Körper, welcher durch Behandlung mit kohlensaurem Natron zurückblieb, während das Cystin sich löste. Dieser Körper hatte folgende Eigenschaften: in Wasser und Alkohol kaum löslich, in Kali und Ammoniak leicht löslich, aus der kalischen Lösung durch Kohlensäure als ein weisses Pulver fällbar, welches, getrocknet und gerieben, Glanz annimmt. Auf dem Platinblech vollständig verbrennbar, im Glasröhrchen starken Cyan-Geruch entwickelnd. In Salzsäure unlöslich, in Salpetersäure beim Erwärmen löslich, beim Verdunsten der Lösung einen gelben Fleck hinterlassend, der durch Ammoniak intensiv gelb, durch Kali roth wird. Dies sind die Eigenschaften des Xanthin's und Hypoxanthin's; welches von beiden die fragliche Substanz war, konnte durch die Analyse nicht entschieden werden, da die Stickstoff-Bestimmung einen geringern Gehalt an Stickstoff ergab, als die Formel für Xanthin und Hypoxanthin erfordert.

Bei einer zweiten Untersuchung von Nieren fand sich dieser Körper ebenfalls vor, dagegen kein Cystin. Statt dessen erhielt man aus dem Filtrat des Bleiessig-Niederschlag's Taurin Es scheint demnach, als ob Cystin im Nierensaft bisweilen durch Taurin ersetzt wird, was bei der Aehnlichkeit beider Körper, rücksichtlich ihrer Zusammensetzung wohl erklärlich ist.

Harnsäure liess sich in den Ochsennieren nicht auffinden,

3) *Der Harn.* Im Kuhharn und im Menschenharn konnten die oben erwähnten Stoffe nicht aufgefunden werden, wobei freilich zu erwägen ist, dass der grosse Gehalt an doppelt kohlensauren Alkalien im Kuhharn, der Untersuchung erhebliche Schwierigkeiten in den Weg legt. Dagegen liess sich im Harn eines an Morbus Brightii lei-

denden Individuums Inosit mit Sicherheit nachweisen und zwar im Stadium der sogenannten urämischen Symptome.

4) *Milz.* In dem Bleiniederschlage einer Ochsenmilz liess sich verhältnissmässig ebensoviel Inosit nachweisen, als im Lungengewebe. Es fanden sich ausserdem darin Harnsäure und 2 andere Körper, die noch nicht näher untersucht sind.

Der Niederschlag, der sich aus der syrupsdicken Flüssigkeit abgesetzt hatte, gab, in verdünntem Kali gelöst, durch Salmiakzusatz einen Niederschlag von harnsaurem Ammoniak. Beim Abdampfen des Filtrats setzten sich auf der Oberfläche gelbe glänzende Blättchen ab, welche einerseits die Eigenschaften des Hypoxanthin's Scherer's, andernseits aber auch Aehnlichkeit in den Reactionen mit den oben erwähnten, im Nierensaft gefundenen Körper hatten. Obwohl nun die gelben Blättchen aus dem Milzextract Hypoxanthin zu sein scheinen, so verwahrt sich doch der Verf. gegen eine Identität derselben mit dem aus dem Nierenextract gewonnenen.

Das Filtrat des Blei-Niederschlag's enthielt Leucin, wie schon Frerich's und Städeler beobachtet haben.

5) *Leber.* In der Leber des Ochsen fanden sich Inosit und Harnsäure, letztere über ersteren überwiegend.

Stud. med. Meyer fand in der Typhus-Leber neben Harnsäure, Leucin, Tyrosin und einem eigenthümlichen, in Kugeln sich ausscheidenden Körper ebenfalls jenen dem Xanthin und Hypoxanthin ähnlichen Stoff.

6) *Blut.* Bei einmaliger Untersuchung des Halsblutes vom Ochsen wurde darin weder Harnsäure noch Inosit gefunden.

Nach einer Bemerkung von Städeler scheinen im gesunden und kranken Zustande der Organe wesentliche Abweichungen im Inosit-Gehalt vorzukommen, denn in Typhus-Nieren fand Stud. med. Meyer nur sehr kleine Mengen Inosit und bisweilen gar keinen und Stud. med. Müller fand in den Nieren eines an Cholera Typhoid Gestorbenen ebenfalls keinen Inosit, obgleich er in der Milz vorhanden war.

2) *Zur Ausmittelung der Gifte.*

Von Otto.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. C, pag. 39.)

1) *Arsenik-Gehalt der Salzsäure:* Die in Gemeinschaft mit chlorsaurem Kali bei Vergiftungs-Untersuchungen meistentheils in grosser Menge angewandte Salzsäure kann Veranlassung zu Täuschungen rücksichtlich des Arsenik's geben, da die rohe Salzsäure sehr häufig Arsenik enthält. Man erkennt den Arsenikgehalt derselben nur, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas behandelt und längere Zeit hingestellt wird. 4 Pfd. der rohen Salzsäure, die als arsenfrei galt, gaben nach der Verdünnung mit dem gleichen Volum Wasser und der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einen Schwefel-Niederschlag, der bemerkliche Mengen Arsen enthielt.

2) *Arsenik im Kesselstein.* Die Kesselsteine aus einem Dampfkessel und aus einem Theekessel enthielten in 10 Unzen nachweisbare Mengen Arsen.

Dass Arsen in gewissen Verbindungen namentlich mit Eisenoxyd vor dem Löthrohr durch den Geruch nicht zu erkennen ist, hat schon längst H. Rose angeführt. Einen neuen Beleg dafür liefert der Dombrowsky'sche Vergiftungsprocess, in welchem eine arsenikhaltige Flüssigkeit, die auf einem geheizten Ofen ausgeflossen war, daselbst einen Rostfleck gebildet hatte, der nach 3 Monaten abgekratzt, zufolge der Untersuchung vor dem Löthrohr für arsenikfrei erklärt wurde, nach der Behandlung mit Kali aber und Untersuchung der Kalilösung im Marsh'schen Apparate als arsenhaltig befunden wurde. Der Verfasser hat 2 Gran Fliegenstein auf der Platte eines eisernen Ofens mit Wasser zerrieben, nach 2 Monaten täglichen Heitzens, den Rost abgekratzt und darin im Marsh'schen Apparate Arsenik gefunden, vor dem Löthrohre aber nicht.

3) *Ermittelung giftiger Alkaloide.* Die Methode von Stas (s. dies. Journ. LIX, 232) für die Ausmittelung der flüchtigen Alkaloide hat der Verfasser ebenso gut anwendbar gefunden für die nichtflüchtigen Alkaloide. Man behandelt das mittelst Aether ausgezogene unreine Alkaloid,

nach Abdampfen des Aethers mit schwach schwefelsäurehaltigem Wasser, schüttelt die Lösung wiederholt mit Aether und führt dann nach Zusatz von kohlensaurem Natron, das Alkaloid an Aether über. Beim Verdunsten des Aethers bleibt letzteres sehr oft krystallinisch zurück. Die Unlöslichkeit der schwefels. Alkaloide in Aether, ermöglicht die Entfernung derjenigen organischen Beimengungen, die in Aether löslich sind.

Wenn man z. B. eine strychninhaltige Substanz zu untersuchen hat, so versetzt man mit Oxalsäure oder Weinsäure, digerirt mit starkem Weingeist, verdampft das Filtrat, setzt etwas Wasser hinzu, um Fett und Harz abzuscheiden, filtrirt und verdampft wieder, zieht den Rückstand mit kaltem, absoluten Alkohol aus, verdampft und behandelt den in wenig Wasser gelösten Rückstand erst so lange mit Aether, als der Aether noch gefärbt wird und darauf mit kohlensaurem Natron und frischem Aether. Aus dieser ätherischen Lösung erhält man sehr reines Strychnin.

Wenn Morphin ausgemittelt werden soll, so ist es zweckmässiger zur Ausscheidung desselben kohlensaures Natron statt Aetz-Natron zu wählen und sogleich nach dem Zusatz des Natronsalzes mit Aether zu schütteln und den Aether bald abzugiessen. Vernachlässigt man dieses, so scheidet sich das Morphin krystallinisch aus, und dann löst Aether davon wenig oder nichts auf; und lässt man Aether, der Morphin aufgenommen hat, längere Zeit über der wässrigen Lösung stehen, so scheidet sich das Morphin ebenfalls krystallinisch aus und versinkt in der darunter stehenden Flüssigkeit. Alkoholhaltiger Aether löst Morphin reichlicher als reiner.

4) *Prüfung der Alkaloide.* Der ätherische Auszug liefert in der Regel am Rande der Schaale, worin er verdampft wurde, einen gelben Ring von amorphem, nicht ganz reinen Alkaloid, etwa vorhandenes Narcotin in den relativ grössten Krystallen, Strychnin und Morphin in kleinen vereinzelten Krystallblättchen, Veratrin und Colchicin als harzartige Masse. Die Reactionen auf die verschiednen Alkaloide nimmt man, wenn Farben zu erkennen sind, in Porzellan-

schälchen vor, wenn Niederschläge zu prüfen sind, in Uhrgläsern, die auf einer schwarzen Unterlage stehen. Wenn ein paar Körner der ausgeschiedenen Substanz in ein paar Tropfen Schwefelsäure eingetragen, beim Erwärmen sich roth färben, so ist *Veratrin* zugegen; setzt man der kalten Schwefelsäure etwas chromsaures Kali zu, so lässt sich *Strychnin* erkennen. Setzt man der Schwefelsäure etwas Salpetersäure zu, so zeigt eine dunkelrothe Färbung das *Narcotin* an, welches ausserdem durch die Unlöslichkeit in essigsäurehaltigem Wasser erkennbar ist. Färbt sich ein Körnchen mit ein paar Tropfen concentrirter Salpetersäure violett, so ist *Colchicin* vorhanden. Rothe Färbung in mässig concentrirter Salpetersäure deutet *Brucin* an, welche durch nachherigen Zusatz von Zinnchlorür violett wird. Das *Morphin* characterisirt sich theils durch sein Verhalten gegen Jodsäurelösung, wodurch es sich gelb färbt und Jod ausscheidet, theils durch die Blaufärbung mit neutralem Eisenchlorid. Die flüchtigen Alkaloide *Conin* und *Nicotin* erkennt man an dem flüssigen Zustande und Geruch und unterscheidet sie durch ihre verschiedene Löslichkeit in Wasser.

Das Strychnin kann zuweilen nicht erkannt werden und zwar besonders bei Anwesenheit von Weinsäure, indem diese desoxydirend einwirkt. Bei Gelegenheit des Palmerschen Processes empfahl von Sicherer zur Zerstörung der Weinsäure concentrirte Schwefelsäure. Der Verfasser aber hält dieses für bedenklich und hat sich durch directe Versuche überzeugt, dass wenn eine Weinsäure und Antimonoxyd haltende Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron zersetzt und mit Aether geschüttelt wird, der Aether beim Verdunsten reines Strychnin hinterlässt.

---

3) *Dreifach-Jodwismuth.*

Diese auf trocknem Wege bisher noch nicht rein dargestellte Verbindung hat R. Schneider (Pogg. Annal. XCIX, 470) durch Erhitzen des BiS_3 mit Jod in dem Verhältniss von 1 Aeq. des erstern zu 3 des letzteren gewon-

nen. Wird unter Zutritt der Luft erhitzt, so geht der Schwefel grösstentheils in schweflige Säure über, sonst sublimirt er vor der Verbindung, nur ein kleiner Theil scheint sich in Jodschwefel zu verwandeln. Die Verbindung des Jods mit Wismuth, durch Erwärmen im Wasserbad von überschüssigem Jod befreit, bildet grosse schwarzgraue, sechsseitige Krystallblätter, BiJ_3, die sich in freier Luft beim Erhitzen in rothbraunen Dämpfen unter Hinterlassung von wenig braunem basischen Jodwismuth verflüchtigen; letzteres bildet sich auch beim Kochen der Verbindung mit Wasser. Kaltes Wasser wirkt wenig ein, wässerige Alkalien namentlich in der Wärme schnell unter Abscheidung von Wismuthoxyd und jodsaurem Wismuthoxyd. Chlorwasserstoffsäure löst Jodwismuth mit brauner Farbe, Schwefelalkalien zersetzen es schnell und vollständig unter Abscheidung von Schwefelwismuth in der Gestalt der ursprünglichen Krystalle. Die letztere Reaction hat der Verf. zur Analyse benutzt.

---

4) *Ueber das angebliche Vorkommen von Tantalsäure im Columbit von Bodenmais.*

Die Angabe von Hermann (s. dies. Journ. LXVIII, 65), dass in den Columbiten von Bodenmais über 31 p. C. Tantalsäure enthalten sei, wenigstens eine Säure, die nach Hermann's Beschreibung alle der bis jetzt der Tantalsäure zugeschriebenen Eigenschaften, namentlich ihr hohes spec. Gew. besitzt, war F. Oesten befremdend, da derselbe bei seinen reichen Untersuchungen von Columbiten der verschiedensten Fundorte nie etwas Aehnliches bemerkt hatte. Während Hermann ferner im Samarskit und den nordamerikanischen Columbiten keine Spur Tantalsäure fand, hat der Verf. in allen Columbiten eine und dieselbe Säure angetroffen. Um sich daher durch neue Versuche Aufklärung zu verschaffen, hat der Verf. (Pogg. Ann. XCIX, 617) genau nach Herman's Verfahren Columbite von Bodenmais und Nord-Amerika zersetzt; es ist ihm aber nicht gelungen, die Beobachtungen Hermann's zu be-

stätigen. Die nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali und Auswaschen mit Wasser bei 15° C. getrockneten Säuren wurden zu etwa 4 Grm. mit dem doppelten Gewicht trocknen Natronhydrat und 3 Unzen Wasser in verschlossenen Kolben bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, wobei nach einiger Zeit das Pulver krystallinisch wurde. Dasselbe löste sich, nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit, in kochendem Wasser vollständig zu einer opalisirenden Flüssigkeit. Das spec. Gew. der aus beiden Columbiten abgeschiedenen Säuren war für die aus dem Nord-Amerikanischen = 6,101, die des Bodenmaiser = 5,385. Dasselbe schwankt wie bekannt je nach dem Hitzgrade, den die Säuren beim Glühen erlitten, erreichte aber nie das hohe von Hermann gefundene 7,14. Der Verf. vermuthet daher, dass bei der Bestimmung des spec. Gew. von Hermann ein Versehen gemacht sei und glaubt, dass dieses in der Methode beruhe und da Hermann über letztere nichts anführt, so muthmasst der Verf., dass Hermann vielleicht eine ungewogene Menge des Säurehydrats auf die bekannte Art in Platineimerchen auf ihr spec. Gew. untersucht, dann das Wasser verdampft und die geglühte Säure gewogen habe. Auf diese Art fand der Verf. das spec. Gew. der Säure des Bodenmaiser Columbits = 7,814 und des Nord-Amerikanischen - 9,950.

Aber es hiesse doch wohl der Umsicht des Hrn. Hermann etwas zu wenig zutrauen, wenn er nicht erwägt haben sollte, dass die Säuren bei 15° C. Hydrate sind und dass man bei einer Gleichung nicht eine unbekannte Grösse für eine bekannte einsetzt.

5) *Chlorplatinaluminium.*

Ein Doppelsalz von Platinchlorid mit Chloraluminium erhielt der Fürst Salm-Horstmar (Pogg. Ann. XCIX, 638), als er die Lösung von Chloraluminium mit etwas überschüssiger Thonerde zur Trockne verdampfte, in wenig Wasser löste und mit der gerade hinreichenden Menge Platinchlorid versetzte. Beim Verdunsten über Schwefel-

säure scheidet sich zuerst eine strahlige, citronengelbe Masse aus, die beim Anziehen von Wasser schnell zerfliesst und beim neuen Verdampfen über Schwefelsäure grosse gut ausgebildete sechsseitige Prismen mit schiefer Endfläche liefert. Dieselben sind citronengelb, zerfliesslich, in mässiger Hitze schwarz und beim Erkalten roth, beim Glühen zersetzen sie sich und werden schwarz. Die Zusammensetzung des Salzes giebt der Verf. nicht an.

---

6) *Ueber die Mineralsubstanz, welche man Bleiniere nennt.*

Die sogen. Bleiniere, welche den bisherigen Angaben zufolge nur in Nertschinsk vorkommt, ist nach H. J. Brooke (*Philos. Magaz. Vol.* XII. No. 77 p. 126) neuerlich auch in Cornwall von Hrn. Richard Talling gefunden worden. Hier scheint diese Substanz durch Zersetzung des Jamesonit entstanden zu sein.

A. Dick hat bei verschiedenen Analysen des cornwaller Minerals sehr abweichende Resultate erhalten und eben so Dr. Heddle. Eine von Dick analysirte Probe, scheint ein Gemenge von wasserhaltigem antimonsauren Bleioxyd mit schwankenden Mengen Blei- und Antimonoxyd zu sein, sie enthielt in 100 Th.:

Bleioxyd	40,73
Antimonsäure	47,36
Wasser	11,91

Dr. Heddle fand in 100 Th. verschiedener Exemplare:

	1.	2.	4.
Bleioxyd	47,045	46,68	43,94
Antimonoxyd*)	42,216	42,44	46,70
Wasser	11,497	11,98	6,625

Der Verf. hält die Analyse Hermann's (s. dies. Journ. XXXIV, 179) für eine Analyse der sogenannten Bleiniere

---

*) Im Original steht für 1. und 2. *Antimonious acid*, für 3 *antimonious acid and Antimony ochre*. Da aber die Zahlen der erhaltenen Menge aus der Analyse wegen mangelnder Angabe der Methode nicht controlirt werden können, so ist ungewiss, ob bei 1 u. 2 $\dot{\ddot{S}}b$ oder $\ddot{S}b$ oder $\ddot{S}b\ddot{S}b$ u. bei 3 $\dot{\ddot{S}}b$ u. $\ddot{S}b$ gemeint sei.

wie es auch Rammmelsberg gethan hat, obwohl Hermann später sich gegen diese Identificirung des von ihm untersuchten antimonsauren Bleioxyds mit der Bleiniere verwahrt hat (s. dies. Journ. XXXVII, 191.)

Bei der kürzlich angestellten Analyse eines röthlichbraunen Exemplars sibirischer Bleiniere fand Dick eine bedeutende Menge Arsenik ohne eine Spur Antimon.

---

7) *Phonolithanalyse.*

Die Phonolithe des böhmischen Mittelgebirges lassen sich nach Dr. G. Jenzsch auf ein ursprünglich wasserfreies Gestein zurückführen, dessen Repräsentant der auf dem linken Elbufer unweit Aussig gelegene Nestowitzer Berg ist. Die frischesten Parthien dieses Gesteins enthalten nur Spuren von Wasser und bestehen zufolge der mikroskopischen und mineralogisch-chemischen Analyse aus glasigem Feldspath (Sanidin), Nephelin, dem Arfvedsonit ähnlichen Amphibol, Titanit und etwas Eisenkies. Die Analyse, welche nach Devilles Methode durch Aufschliessen mittelst kohlensauren Kalks und Behandlung der Schmelze mit Salpetersäure und salpetersaurem Ammoniak ausgeführt wurde (Pogg. Ann. XCIX, 417) lieferte folgendes Ergebniss:

Glühverlust	1,29			
Phosphorsäure	0,29			
Titansäure	1,44			
Kieselsäure	56,28		Titanit	3,67
Thonerde	20,58		Sanidin	53,55
Eisenoxydul	2,86	=	Nephelin	31,76
Manganoxydul	1,45		Amphibol	9,34
Kalkerde	0,46		Eisenkies	0,04
Magnesia	0,32			98,36
Kali	5,84			
Natron	9,07			
Lithion	0,05			
	99,93			
Ausserdem Chlor	0,54			
Schwefel	0,02	= 0,04 Eisenkies		
Fluor	Spur			

Die Phosphorsäure und Fluor gehören wahrscheinlich dem Sanidin oder Amphibol an, denn mittelst des Mikroskops war kein Apatit zu entdecken, das Chlor und Wasser

kommen wohl auf Rechnung des Nephelins, der schon in der Zersetzung begriffen zu sein scheint.

Die Verwitterung der böhmischen Phonolithe besteht theils in der Auslaugung gewisser Bestandtheile, z. B. des Amphibols, wodurch mehr oder weniger grosse Blasenräume sich bilden, die bald mit neuen Mineralien, namentlich Zeolithen, bald mit Bruchstücken der ursprünglich dort vorhandenen und ihren Zersetzungsprodukten erfüllt sind, theils in der Entstehung von Zersetzungsprodukten, welche zum grössten Theil mit den unzersetzten Bestandtheilen cementartig verkittet bleiben und eine homogene harte grüne glänzende Masse darstellen. Der glasige Feldspath widersteht der Verwitterung hartnäckig, zerklüftet aber häufig, weil er oft andere Mineralien, wie Amphibol, einschliesst, welche bei ihrer Zersetzung die Feldspathhülle sprengen.

---

8) *Ueber Davidsonit.*

Nach der Analyse eines Davidsonits, welchen Dr. Heddle (Philos. Magaz. XII, No. 80 p. 386) von Hrn. Fleming mit dem Bemerken, er halte ihn für Beryll, erhielt, hat sich in der That herausgestellt, dass dieses Mineral über 12 p. C. Berylerde enthält und sowohl in seinem Aeussern als auch in den übrigen Bestandtheilen, soweit sie sich aus dem mit Quarz und Glimmer verunreinigten Exemplar ermitteln liessen, mit dem Beryll übereinstimmte. Alle Krystalle sind rauh und unausgebildet. Thomson hielt sie für schiefe Prismen, aber die schiefe Endfläche ist nur das Resultat davon, dass eine der Endflächen bei ihrer Vergrösserung alle andern aus der Begränzung verdrängt hat.

Das Vorkommen dieses Minerals ist Tory bei Aberdeen, der Mündung des Hafens gegenüber, und der Steinbruch Rubieslaw, an beiden Stellen in grobkörnigen Granitgängen, welche den gewöhnlichen dichten Granit jener Gegend durchsetzen. Die Feldspathe von Rubieslaw sind Zwillinge von bedeutender Grösse.

9) *Ueber die Nelkensäure.*

Um die von Gerhardt für die Nelkensäure aufgestellte Formel zu prüfen hat E. Caloi (Ann. der Chem. u. Pharm. XCIX, pag. 249) neue Analysen angestellt. Die zu denselben verwendete Säure, war durch Auflösen der rohen Säure mit Kalilauge und Kochen bis zur vollständigen Entfernung des beigemengten Kohlenwasserstoffs bereitet. Die Zahlen der Analyse gaben für die Zusammensetzung der Säure folgendes Resultat.

						Berechnet.
C	72,7	72,4	72,7	72,7	72,6	73,1
H	7,0	7,0	7,0	7,3	7,3	7,3

Daraus ergiebt sich die Formel $C_{20}H_{12}O_4$, welche sich durch die Dampfdichte nicht controlliren lässt, weil die Säure bei höherer Temperatur eine Veränderung erleidet. Obwohl das Barytsalz einen Gehalt an Baryterde, wie er der Formel $C_{20}H_{12}O_4$ entspricht, besitzt, so gaben die Analysen anderer Salze widersprechende Resultate, weil die Salze immer schwer neutral darzustellen sind.

Eine bemerkenswerthe Veränderung erleidet die Nelkensäure, wenn dieselbe über wasserfreiem Baryt destillirt wird. Sie verwandelt sich dabei in ein mit der Nelkensäure isomeres Oel, welches neutral ist, durch Kalilauge nicht mehr angegriffen wird und überhaupt ganz andere Eigenschaften als die Nelkensäure besitzt.

---

10) *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Naphtylamin.*

Wenn nach R. Ganahl (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, pag. 240) Naphtylamin mit Wasser übergossen und mit salpetrigsaurem Gas behandelt wird, so färbt sich die Masse blau, dann purpurfarben und zuletzt bildet sich ein harzartiger Rückstand nebst etwas eines krystallinischen Pulvers. Letzteres, welches übrigens bequemer aus dem salpetersauren Naphtylamin auf dieselbe Art dargestellt wird, ist leicht mit citronengelber Farbe in Alkohol löslich und daraus krystallisirbar oder auch durch Wasser fällbar. Es löst sich auch in Aether und in Ammoniak

und bildet mit letzterm beim Verdunsten gelbliche Blätter. Diese lösen sich leicht in siedendem Wasser und die Lösung wird durch Baryt- und Bleisalze citronengelb, durch Kali, Natron und salpetersaures Silberoxyd orangegelb gefällt. Die gelbfärbende Eigenschaft dieser neuen Säure ist sehr stark und die Schwerlöslichkeit des Kalisalzes könnte die Muthmassung veranlassen, als sei sie Pikrinsäure, aber damit stimmt weder die Zusammensetzung noch ihre unveränderte Flüchtigkeit in höherer Temperatur. Die Analyse liefert folgende Zusammensetzung der Substanz:

C	53,11	52,80	—
H	3,46	3,26	—
N	—	—	12,50

Das Silbersalz enthielt 33,33 p. C. Metall.

Aus diesen Thatsachen lässt sich für die Säure die Formel $C_{18}H_6N_2O_8$ herleiten. Diese verlangt im Silbersalz 33,53 p. C. Silber und in 100 Theilen:

C	52,4	52,80
H	2,9	3,26
N	13,6	12,5
O	31,0	31,4

Diese Formel bedarf noch weiterer Bestätigung durch fernere Untersuchungen.

---

11) *Reduction des Aluminium's aus Kryolith.*

Nach vielerlei fruchtlosen Versuchen hat Wöhler (Ann. der Chem. u. Pharm. XCIX, pag. 255) eine Methode gefunden, aus Kryolith in Thontiegeln Aluminium darzustellen. Man schmilzt das fein zerriebene Mineral mit dem gleichen Gewichte eines Gemenges von 7 Th. Chlornatrium und 9 Th. Chlorkalium zusammen, reibt die Masse fein, vermischt sie in einem Tiegel in abwechselnden Schichten mit Scheiben von Natrium, so dass auf je 50 Grm. des Salzgemenges 8 bis 10 Grm. Natrium kommen und bringt den so zugerüsteten Tiegel in einem vorher angeheizten Windofen schnell zum vollen Glühen. Wenn das im Augenblicke der Reduction hörbare Geräusch vorüber ist, glüht

man noch $^1/_4$ Stunde lang stark, um die Masse im gehörigen Fluss zu bringen. In der Regel ist das Aluminium zu einem einzigen Regulus geschmolzen, bisweilen finden sich auch einzelne kleine Körner. Von 25 Grm. Kryolith wurden stets über ein Grm. Reguli erhalten. Im Allgemeinen aber nur $^1/_3$ bis $^1/_4$ des Aluminiumgehalts des Minerals. Dieses Aluminium war frei von Silicium.

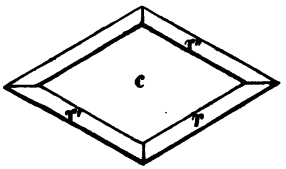
Verschiedene Versuche den Aluminiumgehalt des Kryolith's durch partielles Entziehen des Fluornatrium's zu erhöhen, gelangen nicht.

Durch Electrolyse einer Auflösung des Kryoliths in Natronlauge wurde kein Aluminium reducirt, wenn der Strom eines einfachen electrischen Paares angewandt wurde.

---

12) *Eine Wismuthlegirung.*

Ein gut krystallisirtes Exemplar einer Legirung, welches von Hrn. Pershouse in Birmingham herrührte, haben W. H. Miller krystallographisch und A. Dick chemisch untersucht. (Philos. Magaz. XII, No. 76. p. 48).



Die Krystalle gehören zum rhombischen (1+1axigen) System bilden Zwillinge, in denen c die Zwillingsfläche ist und sind nach c vollkommen und leicht spaltbar. Spec. Gew. = 9,46. Zusammensetzung in 100 Th.:

Wismuth	88,49
Nickel	5,65
Kupfer	2,29
Schwefel	2,82
	99,25

Mit Vernachlässigung des Kupfers und Schwefels als Schwefelkupfer hat man daraus die Formel $Ni\,Bi_2$ gezogen. (Das Atomgewicht des Wismuths = 208 gesetzt.)

---

13) *Abgeändertes Verfahren der Stearin- oder Palmitinsäurefabrikation.*

Gegenwärtig stellt man grosse Mengen von *künstlichem schwefelsaurem Baryt* (Barytweiss, Permanentweiss, *Blanc-fix*)

dar. Prof. Wagner schlägt vor (Dingl. polyt. Journ.), dieses Salz nicht mehr durch Zersetzen von Schwefelbaryum mit Salzsäure und Fällen des Chlorbaryums mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron, sondern als *Nebenproduct in der Stearinsäurefabrication* zu erhalten, indem man zum Verseifen des Palmöls oder Talges anstatt des bisher gebräuchlichen Kalkes eine klare Lösung des auf gewöhnlichem Wege durch Reduction aus Schwerspath erhaltenen *Schwefelbaryums* verwendet.

Schwefelbaryum zerfällt bekanntlich bei seiner Lösung in Wasser in BaO, HO und BaS, HS.

Die Verseifung des Fettes mit einer solchen Lösung geschieht weit schneller und leichter als mit Kalk. Wegen des sich reichlich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases muss die Verseifung in geschlossenen Kesseln oder Bottichen vorgenommen werden. Das Schwefelwasserstoffgas wird verbrannt und die sich bildende schweflige Säure zur Darstellung von Antichlor (schwefligsaurem Natron) benutzt. Die Schwefelbaryumlösung muss im frisch bereiteten Zustande verbraucht werden; ausserdem enthält sie geringe Mengen von Baryumpolysulfuret, welches zur Bildung von geschwefelten Derivaten der Palmitinsäure und Oelsäure Veranlassung geben könnte. Eine derartige Verunreinigung der Palmitinsäure würde dieselbe zur Kerzenfabrikation untauglich machen, da als Verbrennungsprodukt einer mit geschwefelten Produkten verunreinigten Säure auch schweflige Säure auftreten würde.

Der durch die Verseifung erhaltene palmitin- und ölsaure Baryt wird durch Salzsäure zersetzt, aus dem Gemisch der fetten Säure die Palmitinsäure wie gewöhnlich abgeschieden, und aus der Chlorbaryumlösung der schwefelsaure Baryt gefällt.

Anstatt der bis jetzt gebräuchlichen 15 p. C. Kalk, womit man verseift, hätte man 45,3 p. C. Schwefelbaryum anzuwenden, welche 62,43 p. C. Barytweiss geben.

Man könnte auch zweckmässig zuerst die Barytseife durch Essigsäure zersetzen und auf diese Weise *essigsauren Baryt* erhalten, welcher zu den meisten technischen Zwecken den Bleizucker entbehrlich machen kann, namentlich bei der Erzeugung von essigsaurer Thonerde; hierbei würde als Endprodukt immer wieder schwefelsaurer Baryt entstehen.

Der Verf. giebt schliesslich zu bedenken, ob in der Verseifung nach der älteren Methode mit Kalk nicht unter Umständen der gebrannte Kalk vortheilhaft durch das löslichere Schwefelcalcium ersetzt werden könne.

XVII.

Ueber eine eigenthümliche Erzeugungsweise der salpetrigen Säure.

Von

Prof. **Schönbein**

in Basel.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Bei gewöhnlicher Temperatur verhält sich bekanntlich der Sauerstoff, so wie er in der atmosphärischen Luft enthalten ist oder in den Laboratorien dargestellt wird, völlig gleichgültig sowohl gegen das gasförmige als wässrige Ammoniak, während nach des Verf. früheren Versuchen der gleiche Sauerstoff, nachdem er den Einfluss der Elektricität oder des Phosphors erfahren hat, d. h. ozonisirt worden ist, die beiden Bestandtheile des Ammoniaks: den Wasserstoff zu Wasser, den Stickstoff zu Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, woher es kommt, dass ozonisirter Sauerstoff mit Ammoniak salpetersaures Ammoniak erzeugt.

Die Thatsache, dass der unter dem Berührungseinflusse des Platins stehende Sauerstoff schon in der Kälte eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorbringt, welche unter sonst gleichen Umständen derselbe für sich allein nicht zu verursachen im Stande ist, liess mich vermuthen, dass unter Mitwirkung dieses Metalles auch der gewöhnliche Sauerstoff bei niederer Temperatur die Oxydation der Elemente des Ammoniak bewerkstelligen könnte, und nachstehende Angaben werden zeigen, dass dem so ist.

Bringt man mit wässrigem Ammoniak benetzten Platinmohr in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft und zieht man, nachdem diese Substanzen einige Zeit miteinander in Berührung gestanden, besagtes Metallpulver mit destillirtem Wasser aus, so findet sich in dieser Flüssigkeit Ammoniaknitrit vor, wie schon aus der einfachen Thatsache erhellt, dass besagter wässriger Auszug bei

Zusatz verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. den jodkaliumhaltigen Stärkekleister augenblicklich auf das Tiefste bläut. Hat der mit wässrigem Ammoniak benetzte Platinmohr auch nur eine Minute lang mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung gestanden, so ist während dieser kurzen Zeit doch schon so viel salpetrigsaures Ammoniak erzeugt worden, dass das Vorhandensein desselben durch das angegebene Mittel sich augenfälligst darthun lässt. Je länger die Berührung gedauert, desto grösser natürlich auch die Menge des gebildeten Nitrites.

Im Vorbeigehen bemerkt der Verf., dass nach seinen Erfahrungen für das Nitrit es kein empfindlicheres Reagens giebt, als den verdünnten Stärkekleister mit einigem Jodkalium versetzt, welches Salz jedoch aus leicht einsehbarem Grunde durchaus frei von Jodat sein muss. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit auch nur Spuren von Ammoniak-, Natron-, Kalinitrit u. s. w., so wird dieselbe bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das jodkaliumhaltige Stärkewasser augenblicklich auf das Stärkste bläuen, welche Reaction die Nitrate der gleichen Basen nicht hervorbringen. Der Verf. bemerkt noch, dass die schwach angesäuerten Lösungen des Ammoniaknitrites u. s. w. auch die frische Guajaktinctur sofort bläuen, welche Wirkung die gleich beumständeten Nitratlösungen nicht verursachen.

Dichtes Platin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf Sauerstoff und Ammoniak ein, unter Mithülfe der Wärme erhält man jedoch mittelst Platindrahtes augenblicklich merkliche Mengen Ammoniaknitrites, und zwar am bequemsten in folgender Weise:

Führt man das eine zur Spirale aufgewundene und erhitzte Ende eines etwas dicken Platindrahtes in eine lufthaltige Flasche ein, welche vorher mit starkem Salmiakgeist ausgespült worden, und hält man über die Spirale einen mit angesäuertem jodkaliumhaltigen Stärkekleister behafteten Papierstreifen, so wird sich letzterer augenblicklich tief bläuen in Folge des unter diesen Umständen sich bildenden Ammoniaknitrites. In dem Gefässe sieht man während der Anwesenheit des erhitzten Platin-

drahtes bald weissliche Nebel erscheinen, welche von salpetrigsaurem Ammoniak herrühren; denn lässt man diese Dämpfe durch etwas destillirtes Wasser aufnehmen, so bläut dieses den angesäuerten jodkaliumhaltigen Kleister sofort auf das Tiefste, selbst wenn man die erhitzte Spirale auch nur wenige Sekunden in der Flasche hat verweilen lassen. Durch wiederholtes Einführen der erhitzten Spirale in ein etwas grosses Gefäss, dessen Boden mit starkem wässrigen Ammoniak bedeckt ist und häufiges Schütteln, lässt sich in dieser Flüssigkeit bald so viel Nitrit anhäufen, dass man damit alle die übrigen, diesem Salze zukommenden Reactionen hervorbringen kann.

Was die Temperatur betrifft, bei welcher der Platindraht die Nitritbildung einleitet, so liegt sie noch unter der Rothgluth, wie daraus erhellt, dass eine erhitzte Spirale, welche selbst in völliger Dunkelheit kein Glühen mehr zeigt, immer noch die Nitritbildung zu veranlassen im Stande ist. Der Verf. will hier nicht unerwähnt lassen, dass auch Eisen- und Kupferdrähte die besagte Wirkung hervorbringen, zu welchem Behufe sie jedoch bis zum starken Glühen erhitzt sein müssen.

Merkwürdiger Weise vermag ähnlich dem Platin auch das Kupfer den Sauerstoff zu bestimmen, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak Nitrit zu erzeugen, worüber nachstehende Angaben keinen Zweifel übrig lassen.

Befeuchtet man mit starker Ammoniaklösung in einer sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche fünfzig Gramme fein zertheilten Kupfers, so wie man dasselbe bei der Reduction des Kupferoxydes mittelst Wasserstoffgas erhält, so erwärmt sich bald in merklichem Grade das Metallpulver, und sieht man in dem bedeckten oder verschlossenen Gefäss weissliche Nebel erscheinen, welche nichts anderes als Ammoniaknitrit sind, wie man sich hiervon leicht durch folgende Mittel überzeugen kann:

Führt man in das mit solchen Nebeln erfüllte Gefäss einen mit angesäuertem Jodkaliumkleister behafteten Papierstreifen ein, so färbt sich dieser rasch blau; hält man nur kurze Zeit das gleiche Gefäss bedeckt mit einer

feuchten Glasplatte (oder einem gleichbeschaffenen Uhrglase), so wird deren nach Innen gerichtete Seite darauf gegossenes, mit verdünnter Schwefelsäure versetztes jodkaliumhaltiges Stärkewasser tief bläuen, oder hängt man mit Wasser benetzte Streifen von Filtrirpapier in dem Reactionsgefäss auf, auch nachdem die vorhin erwähnten Nebel verschwunden sind und das Kupferpulver abgekühlt ist, so beladen sich diese Streifen bald mit so viel Ammoniaknitrit, dass ihr wässriger Auszug den angesäuerten jodkaliumhaltigen Stärkekleister auf das Tiefste bläut.

Wird in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Flasche fein zertheiltes Kupfer mit wässrigem Ammoniak übergossen und das Gefäss luftdicht verschlossen, so findet beim Schütteln eine Gasverschluckung statt, wie man daraus ersieht, dass beim Oeffnen der Flasche unter Wasser in dieselbe die Flüssigkeit einströmt und damit das Gefäss theilweise oder ganz gefüllt wird, je nachdem der Inhalt desselben kürzere oder längere Zeit geschüttelt worden und die Menge des angewendeten Kupferpulvers kleiner oder grösser gewesen.

Wendet man anstatt des reinen Sauerstoffgases atmosphärische Luft an, so wird der Sauerstoff derselben unter den erwähnten Umständen natürlich ebenfalls verschluckt und zwar so rasch, dass ein nur mässig grosses Luftvolumen im Laufe weniger Minuten seines Sauerstoffgehalts vollständig beraubt werden kann. Bringt man z. B. in eine graduirte, mit atmosphärischer Luft gefüllte Röhre von 42 Cubikzoll Inhalt fünf Gramme pulverförmigen Kupfers und so viel (etwas schwache) Ammoniaklösung, dass noch 35 Cubikzoll Luft in der Röhre zurückbleiben, so braucht man den Inhalt des luftdicht verschlossenen Gefässes nur wenige Minuten lang lebhaft zu schütteln, damit beim Oeffnen der Röhre unter Wasser 7 Cubikzoll dieser Flüssigkeit eintreten. Bei Anwendung gehörig grosser Mengen Kupferpulvers und lebhaftem Schütteln habe ich selbst einem Cubikfuss Luft im Laufe weniger Minuten allen Sauerstoff entzogen. Wie sich von selbst versteht, erlöschen brennende Körper augenblicklich im Reste der so behandelten Luft, d. h. verhält sich derselbe

als Stickgas und kaum wird nöthig sein, ausdrücklich zu bemerken, dass das bei diesen Versuchen angewendete wässrige Ammoniak sich rasch tief lasurblau färbt.

Der verhältnissmässig so grossen Raschheit wegen, mit welcher unter den erwähnten Umständen der Sauerstoff vom Kupfer und Ammoniak aufgenommen wird, könnten diese Substanzen als Mittel zur Darstellung grösserer Mengen von Stickgas aus atmosphärischer Luft wie auch zu eudiometrischen Zwecken dienen.

Was die erwähnte lasurblaue Flüssigkeit betrifft, so ist sie keineswegs nur eine Lösung von Kupferoxydammoniak, sondern enthält auch noch salpetrigsaures Ammoniak, wie aus obiger Angabe sich schon zum voraus erwarten lässt und die nachstehenden Angaben darthun werden.

Wird besagter Flüssigkeit etwas Natronlösung zugefügt und lässt man das Gemisch einige Zeit sieden, so scheidet sich schwarzes Kupferoxyd aus und wird beim Filtriren eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Bis zur Trockniss abgedampft lässt sie einen gelblich weissen, noch etwas alkalisch reagirenden Rückstand, welcher mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt verpufft, mit Schwefelsäure übergossen Dämpfe von Untersalpetersäure und Stickoxydgas entwickelt*), welcher ferner die durch Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung braun färbt, wie auch die mit Vitriolöl versetzte Indigolösung rasch zerstört. Natürlich bläut eine wässrige und mit verdünnter Schwefelsäure übersäuerte Lösung des besagten Rückstandes sowohl den jodkaliumhaltigen Stärkekleister, als auch die frische Guajaktinctur. Diese Reactionen lassen nicht daran zweifeln, dass in dem besagten Rückstand ein salpetrigsaures Salz

*) Herr Hofrath Wöhler theilte mir diesen Sommer mündlich die Notiz mit, dass einer seiner Schüler aus der blauen Flüssigkeit, welche er beim Aussetzen von Kupferspähnen und wässrigem Ammoniak an die Luft erhalten, mittelst Schwefelsäure rothbraune Dämpfe entbunden, die Sache aber nicht weiter verfolgt habe.

enthalten sei, welches kein anderes als Natronnitrit sein kann und lassen schliessen, dass in der lasurblauen Flüssigkeit neben dem Kupferoxydammoniak auch noch Ammoniaknitrit vorhanden sei, welches Salz bei Zusatz von Natron unter Bildung von salpetrigsaurem Natron und Ausscheidung von Ammoniak sich zersetzt.

Aus den in dem voranstehenden Aufsatze beschriebenen Thatsachen geht somit hervor, dass unter dem Berührungseinflusse des fein zertheilten Platins und des Kupfers der gewöhnliche Sauerstoff befähigt wird, die Elemente des Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren: den Wasserstoff zu Wasser, den Stickstoff zu salpetriger Säure, welche letztere mit anderem Ammoniak zu einem Nitrit sich vereinigt.

Die Frage, warum sich unter den erwähnten Umständen nicht Salpetersäure oder ein Nitrat anstatt der salpetrigen Säure oder eines Nitrits sich bilde, hofft der Verf. bei einem andern Anlasse beantworten zu können.

XVIII.

Ueber die Wirkung von Kohle und Sand auf in Wasser gelöste Substanzen.

Die Eigenschaft der Kohle und des Sandes, dem Wasser namentlich organische Stoffe zu entziehen, benutzt man bekanntlich jetzt im Grossen bei den Wasserwerken, welche Flusswasser filtriren und volkreiche Städte mit Trinkwasser versorgen. H. M. Witt hat nun vergleichende Versuche angestellt (*Philos. Magaz. XII.* No. 76, p. 23), um das Maass der Wirkung dieser beiden porösen Körper zu erforschen, und ist dabei zu folgendem Resultate gelangt, welches die nachstehenden Belege speciell erhärten.

Dass die Kohle nicht sowohl suspendirte Substanzen, sondern auch gelöste organische und selbst mineralische Stoffe dem Wasser zu entziehen vermag, ist längst bekannt und vom Sand wusste man dies auch rücksichtlich der Absorption gelöster organischer Stoffe. Der Verf. hat nun beobachtet, dass Sand auch gelöste Mineralsalze, wie z. B. Chlornatrium, dem Wasser zu entziehen im Stande ist. Die Niederschlagung organischer Stoffe bewirkt Kohle weit kräftiger, als Sand, aber beider Absorptionsvermögen wächst in einer gewissen Ausdehnung mit dem Grade der Unreinigkeit des Wassers.

Tabelle I. enthält die Analysen des Themse-Wassers der Chelsea - Wasserwerke vor (a) und nach (b) der Filtration; Columne c. giebt die niedergeschlagenen Mengen in procentigem Verhältniss an. A. ein Versuch am 12. September, B. am 29. December 1855 und C. am 10. März 1856. Die Zahlen bedeuten Grains in einer Imperial-Gallone (= 70000 Grains) Wasser. Das Filter bestand aus wellenförmigen Schichten folgender Substanzen von oben nach unten: Feiner Sand 2′6″, grober Sand 1′, Muscheln 6″, feiner Kies 3″, grober Kies 3′3″. Wassertiefe über dem Filter = 4′ 6″. Grösse der Filterfläche 32670 Quadratfuss, Menge des durchlaufenden Filtrats stündlich 204187 Gallonen.

Tabelle I.

	A.			B.			C.		
	a.	b.	c.	a.	b.	c.	a.	b.	c.
Fester Gesammtrückst. einschliesslich d. Suspendirten	65,527	41,29	36,98	31,467	24,153	23,24	55,60	22,85	58,90
Organische Materie	1,240	0,674	45,63	2,375	1,889	20,46	4,05	1,349	66,66
Gesammte Mineralstoffe	64,287	40,616	36,82	29,092	22,264	23,47	51,55	21,501	58,29
Suspendirtes	16,112	fast vollständig		7,035	1,403	80,05	28,93	2,285	92,10
Alle lösl. Salze	48,175	40,616	15,69	22,057	20,861	5,42	22,62	19,216	15,04
Chlornatrium	20,170	18,357	9,23	2,747	2,547	7,28	—	—	—
Chlor	12,240	11,140	—	1,667	1,546	7,25	—	—	—
Kalkerde	—	—	—	8,675	8,402	3,14	8,719	8,426	3,36
Schwefelsäure	—	—	—	2,962	2,372	19,92	—	—	—

Tabelle II. enthält die Resultate zweier Versuch einen mit einem Filter aus erbsengrossen Holzk stücken (A), des andern mit einem Sandfilter (B) bes von oben nach unten aus Schichten von feinem San Muscheln $1^1/_2$", Kies $1^1/_2$", grober Kies 9". Grösse dratfuss, Menge des Filtrats $^1/_2$ Gallone per Minute Buchstaben a. b. c. bedeuten dasselbe, wie in vorig belle und in der folgenden.

Tabelle II.

		(B)								(A)							
		Nach 23 Stund.		Nach 120 Stund.		Nach 240 Stund.		Nach 376 Stund.		Nach 72 Stund.		Nach 120 Std.		Nach 240 Std.		Nach 376 Std.	
	a.	b.	c.	b.	c.	b.	c.	b.	c.	b.	c.	b.	c.	b.	c.	b.	c.
Gesammtrückstand	24,578	23,87	2,88	23,69	3,613	22,534	8,316	22,507	8,426	22,13	9,906	21,644	11,93	20,82	15,3	21,374	13,03
Mineralsalze	23,687	22,858	3,50	23,04	2,73	21,517	9,161	21,698	8,397	21,375	9,76	—	—	—	—	20,604	12,34
Organische Materie	0,8906	1,012	—	0,648	—	0,917	—	—	—	0,755	15,22	—	—	—	—	0,770	13,54
Suspendirtes	3,509	2,663	24,109	—	—	1,88	46,423	1,584	54,85	—	—	3,06	12,79	2,79	20,48	—	—
Chlornatrium	1,420	—	—	1,105	22,11	1,110	21,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlor	0,862	—	—	0,671	22,16	0,188	21,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Die Wirkung von Kohle und Sand auf ein künstlich verunreinigtes Wasser lässt Tabelle III. erkennen. Das Wasser war dargestellt, indem man 4 Unzen Kuhdünger (ohne Stroh) und 4 Unzen Gartenerde mit 2 Gallonen Wasser einige Wochen digerirte, absetzen liess und die überstehende Flüssigkeit abgoss.

Tabelle III.

	a.	Durch Kohlenfilter		Durch Sandfilter	
		b.	c.	b.	c.
Gesammtrückstand	71,772	33,86	52,82	70,23	2,14
Organ. Materie	29,308	3,50	88,05	27,85	4,97
Mineralsalze	42,464	30,36	28,26	42,38	0,197

Tabelle IV. veranschaulicht die Periode der grössten Wirksamkeit verschiedener Filter. Columne 1. enthält in Grains den ursprünglichen Gesammtrückstand jedes Versuchs, Columne 2. die Zeitstunden, während welcher das Filter thätig war, Columne 3. die durch die verschiedenen Filtra aus 1 Gallone niedergeschlagenen Mengen in Grains, Columne 4. das procentige Verhältniss der durch die Filter ausgeschiedenen Mengen.

Tabelle IV.

1.	2.	3.			4.		
		Sand.	Kohle, fein	Kohle, grobe Stücke.	Sand.	Kohle, fein gem.	Kohle, in grob. Stck.
24,578	23	0,708	2,868	—	2,88	11,66	—
23,949	67	—	—	0,281	—	—	1,17
23,949	91	—	—	1,873	—	—	7,82
23,949	115	—	—	0,937	—	—	3,91
24,578	120	0,888	2,934	—	3,613	11,93	—
23,949	139	—	—	0,538	—	—	2,242
24,578	240	2,044	3,757	—	8,316	15,28	—
24,578	376	2,071	3,204	—	8,426	13,03	—

Aus dieser Uebersicht ergiebt sich zugleich, dass, während das Sandfilter in noch zunehmender Absorptionskraft war, das Kohlenfilter viel früher das höchste Stadium seiner Wirksamkeit erreicht hatte und demnach weniger absorbirte.

Als eine analoge Wirkung des Sandes führt R. Hunt die Thatsache an (*Phil. Mag. XII.* No. 77, p. 123), dass in Perranporth Regenwasser Kupfervitriol auflöst, und indem es über weite Sandflächen fliesst, in dem Sand so viel Kupfervitriol absetzt, dass dieser Sand an Kupferschmelzhütten verkauft wird. (Sollte dies nicht etwa Verdunstungsphänomen sein? D. Red.) Andererseits berichtet Hunt, dass in der Botallack-Grube, welche unter dem Meeresniveau liegt, das durch die Gesteine filtrirende Wasser des atlantischen Oceans viel weniger salzhaltig ist, als das Seewasser.

In einer spätern Mittheilung (*Phil. Mag. XII.* No. 77, pag. 114) giebt Witt zahlreiche Analysen über die Zusammensetzung des Themsewassers bei Kingston und bei Chelsea während des Jahres 1855—56, aus denen sich ergiebt, dass selbst während kurzer Zwischenräume ein ziemlich bedeutendes Schwanken in der Zusammensetzung des Wassers, namentlich bei Chelsea und ein grosser Unterschied zwischen den beiden nicht sehr entfernten Stationen bemerklich ist. Die Verunreinigungen namentlich durch suspendirte Stoffe sind weit beträchtlicher im Sommer als im Winter. Während im Chelsea-Wasser die bedeutendsten Schwankungen unter den unorganischen Stoffen das Chlor treffen (Maximum 11,14, Minimum 1,667), sind Schwefelsäure, Kalk- und Magnesiasalze constanter.

XIX.

Versuche über die Löslichkeitsverhältnisse von Salzgemengen.

In Bezug auf die Löslichkeit von Gemengen verschiedener Salze, die ein und dieselbe Säure enthalten, hat Dr. F. Pfaff (Ann. d. Chem. u. Pharm. XCIX, p. 224) eine Reihe Versuche angestellt. Er erhielt Wasser bei 0° und schüttete in dasselbe das Salz, welches er 24 Stunden unter öfterem Umrühren mit dem Wasser in Berührung liess. Dann wurde die ganze Masse, Salz und Wasser, in einer in Schnee stehenden Reibschale innig durcheinander gerieben, so dass sie stets bei 0° blieb, und in dem Filtrat davon ermittelte man die Menge der gelösten Salze. Der Verf. hat diesen Weg eingeschlagen, weil das Verfahren, bei höherer Temperatur eine gesättigte Salzlösung zu bereiten und diese dann bis 0° abzukühlen, in doppelter Beziehung fehlerhafte Resultate liefert, denn einerseits haben die meisten Salze die Eigenschaft, bei langsamer Abkühlung übersättigte Lösungen zu bilden, andrerseits veranlassen die zuerst anschiessenden Krystalle eine stärkere Salzausscheidung, als der wirklichen Löslichkeit entspricht.

Die nachgenannten Salze lieferten folgende Werthe, in denen die Zahlen stets für die wasserfreien Salze gelten. Es lösten sich in 100 Theilen Wasser von 0°:

$NaO.SO_3$	5,155
$MgO.SO_3$	28,067
$CuO.SO_3$	15,107

Die vier möglichen Combinationen dieser Salze lieferten folgende Werthe. Es lösten sich in 100 Th. Wasser:

1) Von dem Gemenge des Kupfervitriols und Glaubersalzes 14,349, und diese bestanden aus:

$CuO.SO_3$	8,038
$NaO.SO_3$	6,311

2) Von dem Gemenge des Bittersalzes und Glaubersalzes 28,392, und diese bestanden aus:

$MgO.SO_3$	15,306
$NaO.SO_3$	13,086

3) Von dem Gemenge aus Bittersalz und Kupfervitriol 30,473, und diese bestanden aus:

$MgO.SO_3$	23,914
$CuO.SO_3$	6,559

4) Von einem Gemenge aus Kupfervitriol, Bittersalz und Glaubersalz 35,318, und diese bestanden aus:

$CuO.SO_3$	7,169
$MgO.SO_3$	21,319
$NaO.SO_3$	6,830

Wenn diese Zahlen mit der Löslichkeit jedes einzelnen Salzes in Wasser verglichen werden, so lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) 100 Theile Wasser lösen bald mehr, bald weniger von einem Gemenge verschiedener Salze auf, als von einem Salze des Gemenges allein.

2) Die Verminderung und Vermehrung stehen in keinem Zusammenhange weder mit der Löslichkeit überhaupt, noch mit dem Atomgewicht, noch mit der Fähigkeit des Salzes, Krystallwasser zu binden.

3) Meistentheils drücken die Salze gegenseitig ihre Löslichkeit herab, nur das schwefelsaure Natron löst sich im Gemenge leichter auf, als für sich allein.

Aehnliche Resultate ergaben dieselben Combinationen mit schwefelsaurem Kali. Auch dieses zeigte, mit andern Salzen gemengt, eine vermehrte Löslichkeit. Schwefelsaures Kali und Glaubersalz zusammen lösten sich reichlicher, als jedes für sich allein.

Eine andere Versuchsreihe hat der Verf. angestellt, um zu ermitteln, ob das Löslichkeitsverhältniss der oben angeführten Salze dasselbe bleibt, wenn man mit ihnen Wasser nicht so lange in Berührung lässt, dass dasselbe sich mit den Salzen vollkommen sättigen kann. Es wurden gleiche Volumina der verschiedenen Salze in den vier frühern Combinationen innig mit einander gemengt, in

ungefähr $^1/_2$" weite Glasröhren gefüllt, welche unten mit Filtrirpapier verschlossen waren. Diese wurden vermittelst eines Korkes in einen weiten Glascylinder eingepasst, der mit Schnee gefüllt war. Das bis 0° abgekühlte destillirte Wasser liess man mittelst eines Hebers langsam auf die verschiedenen Gemenge tröpfeln und untersuchte es, nachdem es durch die Salze durchgelaufen war. 100 Theile desselben enthielten:

1) Aus dem Gemenge von Kupfervitriol und Glaubersalz 9,480 Theile, und diese bestanden aus:

$CuO.SO_3$	3,880
$NaO.SO_3$	5,600

Berechnet man diese Zahlen auf die 14,349 der gesättigten Lösung, wie oben angeführt, so ergiebt sich:

$CuO.SO_3$	5,880	statt 8,038
$NaO.SO_3$	8,469	„ 6,311

Das aufgegossene Wasser lief schnell durch, so dass in 5 Minuten 14 Grm. Lösung erhalten wurden.

2) Aus dem Gemenge von Bittersalz und Glaubersalz 11,985 Theile, und diese bestanden aus:

$MgO.SO_3$	4,767
$NaO.SO_3$	7,218

Berechnet man diese auf 28,392 Theile der gesättigten Lösung, so ergiebt sich:

$MgO.SO_3$	11,295	statt 15,306
$NaO.SO_3$	17,097	„ 13,086

In einer halben Stunde wurden 10,276 Grm. Flüssigkeit erhalten.

3) Aus dem Gemenge von Bittersalz und Kupfervitriol 6,456 p. C. Salz und diese bestanden aus:

$MgOSO_3$	3,368
$CuO.SO_3$	3,088

Berechnet man diese auf 30,473 Theile der gesättigten Lösung, so ergiebt sich:

$MgO.SO_3$	15,866	statt 23,914
$CuO.SO_3$	14,607	„ 6,559

In 3 Stunden wurden 9,646 Grm. Lösung erhalten.

4) Aus einem Gemenge von Kupfervitriol, Bittersalz und Glaubersalz 14,031 p. C. Salz und diese bestanden aus:

$CuOSO_3$	2,770
$MgOSO_3$	4,456
$NaO.SO_3$	6,805

Berechnet man diese auf 35,318 Th. der gesättigten Lösung, so ergiebt sich:

$CuOSO_3$	6,972	statt	7,169
$MgOSO_3$	11,216	„	21,319
$NaO.SO_3$	17,130	„	6,830

Es wurden in $^1/_4$ Stunde 14 Grm. Lösung erhalten.

Ein Blick auf diese Zahlen lehrt die noch grösseren Abweichungen von dem Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Salze und den Einfluss, welchen Abwesenheit oder Gegenwart anderer Salze auf ein Salz haben. Es ergiebt sich auch daraus der Ungrund der ziemlich verbreiteten Vorstellung, dass die in der Erde vorkommenden Salze von dem Wasser proportional ihrer sonst bekannten Leichtlöslichkeit in reichlicherer Menge aufgenommen werden, als die schwerer löslichen, dass man also überhaupt aus der Auflöslichkeit eines Salzes für sich keinen Schluss auf die Menge des Gelösten ziehen darf, wenn gleichzeitig neben ihm noch andere Salze der Einwirkung des Wassers ausgesetzt waren.

XX.

Ueber die Fuchs'sche Eisenprobe.

Von

Dr. **Ed. Ebermayer,**
aus Nürnberg.

Im Auftrage der Hüttensteinacher Eisengewerksgesellschaft und der königl. Bank in Nürnberg hatte ich die

Untersuchung ihrer Eisenerze auszuführen. Zu diesem Zweck probirte ich alle bekannten Eisenproben durch und unter denselben auch die von Fuchs. Diese Probe ist zu bekannt und als gut anerkannt, als dass ich an deren Genauigkeit nur im Geringsten zweifelte. Ihre Genauigkeit war auch durch Herrn Dr. Julius Löwe (dies. Journ. Bd. LXI, pag. 127) bewiesen. Bei den geringen Mengen, die bei diesen Versuchen angewandt wurden, ist die Differenz sehr gering, diese Differenzen erhöhen sich jedoch, wenn man die Resultate auf Procente berechnet. Es stellen sich nämlich folgende Resultate heraus:

Der	I.	Versuch	giebt	96,7	p. C. Eisen
„	II.	„	„	98,1	„ „
„	III.	„	„	96,8	„ „
„	IV.	„	„	100	„ „
„	V.	„	„	96,4	„ „
„	VI.	„	„	98,5	„ „
„	VII.	„	„	99,5	„ „

Diese 7 Versuche würden demnach im Durchschnitt 98 p. C. Eisen ergeben.

Ich war nicht so glücklich, mit dieser Methode brauchbare Resultate zu erlangen, wie die verschiedenen Versuchsreihen zeigen, die ich mir hiemit mitzutheilen erlaube.

I. Versuchsreihe.

Zu den folgenden Versuchen wandte ich Eisenerze an deren Eisengehalt ich entwender schon auf nassem Wege, oder durch Titriren bestimmt hatte.

Ich löste das Erz in Salzsäure auf, fügte einen Ueberschuss von Säure zu und erhitzte bis zum Sieden der Lösung. Hierauf brachte ich ein blankes Kupferblech in die kochende Lösung; dieselbe war nach $^3/_4$ Stunden blaugrün. Ich liess dann bei Luftabschluss erkalten und wog das mit einer schwarzen Haut überzogene, sorgfältig in lauem Wasser abgewaschene und gut getrocknete Kupferblech.

Zu dieser ersten Versuchsreihe wandte ich einen sehr

eisenreichen Kalkstein an, in dem auf nassem Weg 4 p. C. Eisen gefunden wurden.

Angewandt wurden 2mal 1 Grm.

Bei der einen Menge verlor:

das Kupferblech 0,013 Grm.

bei der andern 0,017 „

Diess entspricht:

1,04 und 1,5 p. C. Eisen,

also zu wenig.

Der zweite Versuch, wie überhaupt alle folgenden, wurden in der Weise ausgeführt, dass die Lösung verdünnt wurde.

Es wurde wieder 2mal 1 Grm. aufgelöst.

I. Nach $1^3/_4$stündigem Kochen zeigte sich ein Gewichtsverlust von 0,035, der 3,09 p. C. Eisen entspricht.

II. Bei der andern Menge verlor das Kupfer nach $2^1/_4$stündigem Kochen 0,078 Grm., welcher 6,88 p. C. Eisen entspricht.

Da sich bei diesem Kalkstein so bedeutende Differenzen zeigten, so ging ich zu einem Thoneisenstein über.

II. Versuchsreihe.

Mit einem Thoneisenstein aus der braunen Juraformation aus Heidenheim am Hahnenkam. Derselbe enthielt 30,5 p. C. Eisenoxyd oder 21,35 p. C. Eisen.

Nach dem Auflösen in Salzsäure wurde die Lösung durch Zink reducirt, hierauf ins Kochen und dann erst das Kupfer in die Lösung gebracht.

Angewandt wurden zweimal 1 Grm.

Ich erhielt mit der ersten Portion nach 1stündigem Kochen einen Verlust an Kupfer = 0,219 Grm., entspricht 19,33 p. C. Eisen; mit der andern Portion nach $^3/_4$stündigem Kochen 0,188 Grm. = 16,6 p. C. Eisen.

Diese zwei Lösungen wurden sorgfältig und gesondert abgegossen, wieder ins Sieden gebracht und die beiden Kupferstreifen, die ich durch ihre Form kenntlich gemacht hatte, wieder in die betreffenden Lösungen gebracht. Der Kupferstreifen verlor in der ersten Lösung nach noch

1stündigem, also im Ganzen 2stündigem Kochen 0,239 Grm. Kupfer.

In der zweiten Lösung verlor er nach im Ganzen $^1/_4$stündigem Kochen 0,215 Grm. Kupfer.

Das Wägen der Kupferstreifen und Wiederkochen in der Lösung wurde noch länger fortgesetzt, wobei aber der Luftzutritt möglichst vermieden wurde.

Zur bessern Uebersicht stelle ich die beiden Versuche von Anfang an hier zusammen:

I. nach 1stündigem Kochen 0,219 Grm. Verlust
„ 2 „ „ 0,239 „ „
„ $3^1/_2$ „ „ 0,455 „ „
„ 5 „ „ 0,56 „ „
letzteres entspricht 49,45 p. C. Eisen;

II. nach $^3/_4$stündigem Kochen 0,188 Grm. Verlust
„ $^1/_4$ „ „ 0,215 „ „
„ $3^1/_4$ „ „ 0,446 „ „
„ 5 „ „ 0,647 „ „
oder 57,13 p. C. Eisen.

Da die Resultate bereits den wirklichen Gehalt überstiegen hatten, so hörte ich nach 5 Stunden auf.

Von demselben Erz löste ich jedoch noch einmal 2mal 1 Grm. auf und kochte beide Portionen in verdünntem Zustande 1 Stunde. Die I. Lösung war gelbgrün und das Kupfer erlitt einen Verlust von

0,162 Grm. = 14,3 p. C. Eisen.

Die II. Lösung war mehr blaugrün und hatte einen Verlust von 0,195 Grm. = 17,3 p. C. Eisen.

III. Versuchsreihe.

Angewandt wurde hierzu ein Eisensandstein von eben dorther, der

18,6 p. C. Fe_2O_3 = 13,02 Grm. Eisen

enthielt.

1) Angewandt wurde 1,036 Grm.

Nach $^3/_4$stündigem Kochen war die Flüssigkeit gelbgrün und der Verlust am Kupfer war 0,093 Grm., was 7,5 p. C. Fe entspricht.

2) Angewandt wurden 2mal 1 Grm. und beide 1½ unden gekocht.

I. Verlust an Kupfer 0,152 Grm. = 13,4 p. C. Fe
II. „ „ 0,111 „ = 9,8 p. C. Fe

II. war blaugrüner als I.

IV. Versuchsreihe

it einem Eisensandstein, der 22,7 p. C. Eisenoxyd = ,89 p. C. Eisen enthielt.

1) Angewandt 2mal 1 Grm.

I. Verlust an Kupfer nach ¾stündigem Kochen 0,128 Grm. = 11,29 p. C. Eisen.

II. Verlust an Kupfer nach 2¾stündigem Kochen 0,263 Grm. = 23,2 p. C. Eisen.

2) Angewandt 2mal 1 Grm.

Nach 1stündigem Kochen erhielt ich:

I. 0,155 Grm. Kupferverlust = 13,6 p. C. Eisen
II. 0,156 „ „ = 13,76 p. C. „

Die Flüssigkeit I. wurde sorgfältig abgegossen und ieder zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit wurde as Kupferblech von neuem blank geputzt, gewogen und ann wieder in die Flüssigkeit gebracht.

Nach ¾stündigem Kochen in der Flüssigkeit hatte es och 0,096 Grm. verloren. Auf diese Weise wurde der ersuch noch längere Zeit fortgesetzt und immer zeigten ch neue Verluste.

Da ich diesmal wenigstens zweimal übereinstimmende esultate erhielt, so wollte ich versuchen, den Punkt genau u bestimmen, bei dem alles Eisenoxyd in Oxydul umge-andelt ist. Ferrocyankalium lässt sich wegen der An-esenheit von Kupfer nicht anwenden und Rhodankalium cheint zu empfindlich zu sein. Von der Lösung ein Tro-fen in Rhodankaliumlösung gebracht, färbte dieselbe noch oth, während nach dem Kupferverlust der Eisengehalt chon über 100 p. C. betrug.

V. Versuchsreihe.

Angewandt wurden 0,5 Grm. von einem durch Am-moniak gefällten, a d Thonerde bestehen-den Niederschlag, elt.

Rhodankalium wurde nach 1stündigem Kochen des Kupfers in concentrirter Lösung noch roth gefärbt und das Kupfer hatte 0,5 Grm. verloren, was 88,3 p. C. Eisen entspricht.

Die Lösung wurde nun verdünnt, das Kupfer wieder blank geputzt und weitere $1^1/_2$ Stunden damit gekocht. Rhodankalium wurde von der Lösung noch roth gefärbt; das Kupfer hatte noch 0,09 Grm. verloren = 15,89 p. C. Eisen. Die 88,3 und 15,9 p. C. Eisen machen 104,2 p. C. Eisen.

Ich hatte noch viele Versuche gemacht, die aber sämmtlich kein befriedigendes Resultat gaben und ich begnüge mich damit, die wenigen zur Beurtheilung und Prüfung hier vorgelegt zu haben.

Da bei allen diesen Versuchen die Luft so viel als möglich abgehalten war und die Operationen immer rasch hinter einander ausgeführt wurden, so ist es nicht wohl denkbar, dass diese immer sich erneuernden Kupferverluste durch Oxydation des Eisenoxyduls durch die Luft entstehen konnten.

Ich hatte mich ferner überzeugt, dass meine Salzsäure von Chlor und Salpetersäure frei war und habe die Versuchsmassregeln bei der Ausführung alle genau befolgt.

Ich möchte fast glauben, dass dieses immerwährende sich Auflösen des Kupfers seinen Grund hat in der Bildung von galvanischer Elektricität zwischen dem Kupfer und dem es überziehenden schwarzem Häutchen von Kupferoxyd, wodurch eine Wasserzersetzung bewirkt und Sauerstoff zur Oxydation des Eisenoxyduls geliefert wird.

Es ist möglich, dass man durch grosse Uebung es dahin bringen kann, den Punkt, bei welchem alles Oxyd in Oxydul verwandelt ist, durch die Farbe der Lösung zu erkennen; sicher und ganz genau wird diese Methode jedenfalls dann erst, wenn man diesen Punkt durch ein besser wahrnehmbares Zeichen bestimmen kann.

XXI.
Ueber Phosphormetalle.

Folgendes sind die Resultate von Untersuchungen, lche H. Hvoslef (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 99) über osphormetalle angestellt hat.

Phosphoreisen. Wenn reines aus Eisenoxyd reducirtes sen in Phosphor-Dampf, der durch Hinüberleiten von asserstoffgas über siedenden Phosphor zugeführt wird, s zum Glühen erhitzt wird, so bildet sich eine graue, sammengesickerte nicht-magnetische Masse von Halbosphoreisen Fe_2P, welche beim Erhitzen mit Phosphormme verbrennt und weder von Salzsäure noch Salpeterure angegriffen wird. Unter Borax der Eisenschmelzhitze sgesetzt, verliert es Phosphor und schmilzt zu einem nkel eisenfarbenen sehr spröden magnetischen Regulus n 6,28 spec. Gew. und feinkörnigem Bruch und der Zummensetzung Fe_6P.

Phosphorkupfer. Wenn fein ausgewalztes Kupferblech einer Glasröhre bis zum Glühen erhitzt und alsdann hosphordampf hinzugeleitet wird, so entsteht unter Feuerscheinung eine mattgraue, zusammengesickerte Verbinung von Cu_4P, welche unter einer Borax-Decke im Windfen zu einem fast silberweissen stark glänzenden Regulus n 6,59 spec. Gew. schmilzt. Derselbe ist sehr spröde nd besteht aus Cu_6P.

Phosphorzink. Wenn man geschmolzenes phosphorsaures atron-Ammoniak, welches sein Wasser und Ammoniak erloren hat, mit Zinkspähnen gemengt in einer Glasretorte tark erhitzt, so entweicht etwas Phosphor und an den Wänden der Retorte findet sich ein wolliges Sublimat gelbother Nadeln, die luftbeständig sind, beim Erhitzen unter uftabschluss schwarz, erkaltend, wieder roth werden, beim tarken Erhitzen unter Feuererscheinung Phosphor verlieren nd beim Glühen unter Luftzutritt mit weisser Flamme verbrennen. Sie sind unangreifbar von Salzsäure und bestehen höchst wahrscheinlich aus Phosphorzink.

Der übrige Retorteninhalt, welcher zu einem schwar-

zen Kuchen geschmolzen war, lieferte nach dem Auskochen mit Salzsäure ein graues metallglänzendes blättrig-krystallinisches Pulver, welches an der Luft mit Flamme verbrennt und unter Luftabschluss beim Erhitzen Phosphor abgiebt. Es besteht aus gleichen Atomen Zink und Phosphor. Man erhält dasselbe auch, wenn wasserfreies Chlorzink und Phosphorbaryum zusammen erhitzt und nachdem mit Salzsäure behandelt werden.

Wird ein Gemenge von 2 Aeq. Zinkoxyd 1 Aeq. Phosphorsäure und 7 Aeq. Kohle in einer Thonretorte stark geglüht, so entwickelt sich phosphorhaltiges selbstentzündliches Kohlenoxyd und im Hals der Retorte verdichtet sich ein dunkelstahlfarbenes hie und da krystallisirtes Sublimat, Zn_3P, welches sehr spröde ist und von Salzsäure unter Entwickelung eines nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff's von eigenthümlichem Geruch, aufgelöst wird.

Zinkoxyd giebt beim Glühen in einem Strom von Phosphorwasserstoff ein grauschwarzes pulveriges, in Salzsäure vollständig unlösliches Phosphorzink.

Zinkoxyd in Phosphordampf geglüht, liefert eine schwarze krystallinische Masse, mit kleinen Mengen rothen Phosphorzink's untermengt. Wird die Masse mit Salzsäure behandelt, so entweicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und im Rückstand bleibt ein unlösliches krystallinisches Phosphorzink.

Phosphorwasserstoff in eine Lösung von essigsaurem Zinkoxyd geleitet ist ohne Wirkung, ebenso in dieser Lösung geschmolzener Phosphor.

Phosphorzink-Kupfer. Wenn Messing mit wasserfreier Phosphorsäure und Kohlenpulver unter Borax geschmolzen wird, so erhält man einen spröden bläulich-weissen Regulus von blättrig krystallinischem Bruch und der Zusammensetzung 77,54 p. C. Kupfer, 7,58 Zink und 14,84 Phosphor, was ziemlich nahe der Formel $10.Cu_6P + Zn_6P$ entspricht.

XXII.
Analyse der Mineralquellen zu Brückenau in Bayern.

Von
Scherer.

(Ann. der Chem. u. Pharm. XCIX, 257.)

In der Nähe des Städtchens Brückenau entspringen 3 Mineralquellen: das sogen. Wernarzer Wasser, eine Stahlquelle und die Sinnberger Quelle, von denen die erste und letzte auf dem linken Ufer, die mittlere auf dem rechten Ufer der Leine sich befinden. Die Stahlquelle hat eine Schachtfassung und eine Ueberdachung und ist durch Gasentwickelung in fortwährender Bewegung. Die beiden andern Quellen strömen aus hölzernen Brunnenstöcken mit je 4 Ausflussröhren und das in steinernen Bassins sich ansammelnde Wasser entwickelt reichliche Kohlensäurebläschen. Die Temperatur im September 1854 und 1855 genommen war bei der Wernarzer Quelle constant 10°,25 C., bei der Sinnberger 9,5°. bei der Stahlquelle 9°,75. Die Wernarzer Quelle liefert in der Minute 13132 C. C., die Sinnberger 11989 C. C. die Stahlquelle 5717 C. C. Wasser.

In der Nähe dieser 3 Quellen entspringt eine reichliche Quelle süssen Trinkwassers, durch eine Ausflussröhre ohne besondere Fassung.

Die Stahlquelle hat sich besonders heilsam bewiesen in Fällen von *Morbus Brightii*, während das Wernarzer Wasser bemerkenswerth ist durch das Vorkommen von Ameisensäure, Essigsäure, Propion- und Buttersäure. Die letzteren organischen Säuren wurden aus einer grossen Menge Mineralwasser bestimmt, indem man dasselbe concentrirte, von den ausgeschiedenen Erden filtrirte, das Filtrat mit schwefelsaurer Silberoxydlösung von allem Chlor befreite und der Destillation unterwarf. Das saure Destillat wurde mit Barytwasser gesättigt und nachdem der Ueberschuss an Baryt durch Kohlensäure entfernt war, zur Trockne ge-

dampft und gewogen. Beim Behandeln mit warmem Weingeist blieb der ameisensaure Baryt zurück und die weingeistige Lösung mit schwefelsaurem Silberoxyd vorsichtig versetzt gab beim Verdampfen im Vacuo Silbersalze, die bei der Aequivalent-Gewicht-Bestimmung Zahlen für den Silbergehalt lieferten, welche auf das Gemenge von Essigsäure und Propionsäure hinwiesen. Es wurde ausserdem noch der Gehalt an Baryt, sowohl im ameisensauren Salze, als auch im Gemisch der andern Salze ermittelt. Essigsäure und Propionsäure machten sich an der eigenthümlichen Krystallisation des Silbersalzes, wie sie Gottlieb beschrieben hat, und die Buttersäure an der dendritenartigen Krystallisation des Silbersalzes bemerklich, letztere ausserdem durch den Geruch bei Zusatz von Schwefelsäure.

Die anorganischen Bestandtheile der Mineralquellen wurden auf die gewöhnliche Art bestimmt: Kohlensäure vermittelst ammoniakalischer Chlorbaryumlösung, der Stick- und Sauerstoffgehalt, durch Auskochen des Wassers, Auffangen des Gases über Quecksilber und Absorption des Sauerstoff's durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung. Die Resultate der Analyse sind folgende:

A. *Wernarzer Wasser:* klar, stark perlend, von sehr erfrischendem Geschmack, spec. Gewicht = 1,00015.

B. *Wasser der Stahlquelle:* von säuerlich tintenartigem Geschmack, perlend, klar, spec. Gew. = 1,0004 bei 15° C., nachdem durch Schütteln die Kohlensäure ausgetrieben war.

C. *Sinnberger Quelle:* Eigenschaften wie die des Wernarzer Wassers nur weniger kohlensäurehaltig, spec. Gew. = 1,00008, nachdem durch Schütteln die Kohlensäure ausgetrieben war:

	Zusammensetzung in 100 C. C.			Zusammens. in 16 Unzen = 7680 Grm.		
	A.	B.	C.	A.	B.	C.
			Grm.			
Feste Bestandtheile*)	0,1201	0,3585	0,1150	9,9223	2,75328	0,88320
Schwefelsaures Kali	0,0096	0,0190	0,0045	0,07372	0,14592	0,03456
Chlornatrium	0,0041	—	0,0101	0,02910	—	0,07756
2fach kohlensaures Kali	0,0020	—	0,0038	0,01536	—	0,02918
,, ,, Natron	0,0085	—	—	0,00652	—	—
,, ,, Magnesia	0,0332	0,0207	0,0275	0,25940	0,15897	0,21120
,, ,, Kalk	0,0552	0,2276	0,0568	0,42393	1,74863	0,43622
,, ,, Eisenoxydul	0,0016	0,0120		0,01228	0,09292	
,, ,, Manganoxydul	0,0004	0,0048	0,0007	0,00307	0,03686	0,00384
Phosphorsaure Thonerde	0,0002	—		0,00153	—	
Phosphorsaurer Kalk	0,0009	0,0005		0,00691	0,00384	
Kieselsäure	0,0177	0,0138	0,0168	0,13590	0,10598	0,12902
Organ. Extractivstoffe**)	0,0215	0,0636	0,0230	0,16512	0,48844	0,17367
Ameisensaures Natron	0,0007	Spuren	Spuren	0,00530	Spuren	Spuren
Propion-essig- u. buttersaures Natron	0,0019	Spuren	0,0012	0,01459	Spuren	0,00921
Spuren von Ammoniak u. Salpetersäure						
freie Kohlensäure	2,3012	2,2890	1,8326	17,67320	17,57952	14,0743
Schwefelsaures Natron	—	0,0107	—	—	0,08217	—
Schwefels. Magnesia	—	0,0612	—	—	0,47001	—
Chlormagnesium	—	0,0109	—	—	0,08371	—
	C. C.	C. C.	C. C.	C.-Zoll.	C.-Zoll.	C.-Zoll.
Dem Volumen nach bei d. Quell-Temperatur und 760 Mm. B. waren enthalt. Kohlensäure	1207,2	1198	957	38,3	38,1	30,4
Stickstoff	0,052	—	—	—	—	—
Sauerstoff	0,001	—	—	—	—	—

*) Abdampfrückstand, bei 140° getrocknet.
**) Gewichtsverlust des Abdampfrückstandes nach dem Glühen.

Der Verf. hat auch die in der Nähe der vorgenannten eisenhaltigen Quelle süssen Trinkwassers untersucht, welche eine Temperatur von 9,25° C. besitzt.

Dieselbe enthält:

	In 1000 C. C. Grm.	In 16 Unzen. Gran.
Feste Stoffe	0,0825	0,63360
Schwefels. Kali	0,0016	0,01228
Schwefels. Natron	0,0013	0,00998
Schwefels. Magnesia	0,0079	0,06067
Chlornatrium	0,0038	0,04454
2fach kohlens. Kalk	0,0370	0,28416
„ „ Magnesia	0,0058	0,04454
„ „ Eisenoxydul mit Spuren von phosphors. Thonerde	0,0031	0,02457
Kieselsäure	0,0054	0,04147
Organ. Stoffe mit Ameisensäure	0,0350	0,2688

Die genannten Quellen entspringen aus dem bunten Sandstein, der nur hier und da von Basalt durchbrochen ist und im Allgemeinen eine üppige Vegetation von Eichen- und Buchenwaldungen trägt. Aus den durch die Pflanzenbestandtheile bei der Verwesung sich bildenden Humusbestandtheilen ist der reiche Gehalt der Quellen an organischen Bestandtheilen zu erklären und die Ameisen-, Essig-, Propion- und Buttersäure glaubt der Verf. ebenfalls auf diese verwesten Pflanzenbestandtheile zurückführen zu können, indem er der Ansicht ist, dass Eisen- und Manganoxyd-Verbindungen unter Mitwirkung der kohlensauren Alkalien die Oxydation zu den genannten Säuren bewerkstelligen können.

XXIII.

Ueber das Rubian und seine Zersetzungsprodukte.

Von

Ed. Schunck.

(Philos. Magaz. 4. Ser. Vol. XII, No. 78 p. 200, u. No. 79 p. 270.)

Dritter Theil.

(Fortsetzung von Bd. LIX, 488.)

In der frühern Abhandlung wurde gezeigt, dass die Zersetzungsprodukte des Rubians durch Säuren und Alka-

lien identisch sind mit Ausnahme der Ersetzung des Rubianins durch Rubiadins. Jetzt aber habe ich mich überzeugt, dass zwischen dem Rubian und dessen Endprodukt bei Zersetzung durch Alkalien noch intermediäre Produkte existiren, deren Bildung, wenigstens theilweise, auf der gleichzeitigen Einwirkung des Sauerstoffs beruht.

Wenn eine mit überschüssigem Barytwasser versetzte Lösung reinen Rubians mit Kohlensäuregas bis zur Umwandlung des Baryts in zweifach kohlensaures Salz behandelt und das Filtrat in flachen Schaalen der Luft ausgesetzt wird, so bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit in Kurzem mit einer dünnen Haut von schön scharlachrother Farbe, die unter dem Mikroskop krystallinisch erscheint. Nach dieser Decke bildet sich eine zweite und der Process setzt sich fort bis zu einer gewissen Zeit; dampft man ab, so scheiden sich rothe Flocken aus, die getrocknet braun, aber gepulvert wieder zinnoberroth erscheinen.

Die rothen Flocken sind Barytverbindungen zweier organischer Körper, von denen der eine nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure mit gelber Farbe sich löst. Nach Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mittelst kohlensauren Bleioxyds und Filtrirung wird der Filterrückstand so lange mit Wasser ausgekocht, bis er nur noch eine schwach röthliche Färbung besitzt. Das Filtrat liefert beim Verdampfen zuerst gelbe Nadeln, schliesslich eine gelbe theils bräunliche Masse, aus welcher kaltes Wasser eine dem Rubian ähnliche röthlich- bis bräunlichgelbe Substanz — *Rubidehydran* — auszieht, während ein gelbes Pulver zurückbleibt. Dieses letztere, durch Auflösen in siedendem Wasser nach vorgängigem Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt, bildet eine besondere Säure welche *Rubiansäure* heissen mag, und die sich aus der heissen Lösung in schönen citronengelben Nadeln ausscheidet.

Die rothe Barytverbindung besteht aus dem Gemenge der beiden oben genannten Stoffe, das Filtrat davon aber sieht dunkel braungelb aus und enthält noch eine dritte organische Substanz, welche den Namen *Rubihydran* bekommen soll. Man erhält dieses frei von unzersetztem Rubian,

wenn man die vorher beschriebene Operation mit dem Barytwasser noch einmal wiederholt und sich dann beim Verdampfen keine rothe Flocken mehr ausscheiden sieht. Zu dem Filtrat vom kohlensaurem Baryt wird Bleiessig gefügt und ein rother Niederschlag dadurch erzeugt, während die übrige Flüssigkeit farblos wird. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit kalter Schwefelsäure zersetzt, der Ueberschuss an letzterer durch kohlensaures Bleioxyd entfernt und durch das Filtrat Schwefelwasserstoff geleitet. Das Filtrat vom Schwefelblei liefert beim Verdampfen das Rubihydran in Gestalt einer etwas deliquescirenden dunkel bräunlich gelben Substanz. Die vom Bleiessigniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit enthält bisweilen Zucker als ein secundäres Zersetzungsprodukt von einem oder mehren der ersten Umwandlungsprodukte und diese Anwesenheit deutet auf die gleichzeitige Bildung von Rubiadin oder auch Alizarin hin.

Dieselbe Zersetzung des Rubians findet auch statt, wenn Aetznatron, Ammoniak oder Kalkwasser einige Zeit unter Einwirkung der Luft mit der Lösung in Berührung bleiben und der geringste Ueberschuss von zweifach kohlensaurem Baryt ist schon im Stande, die Entstehung von rubiansaurem Baryt und Rubidehydrat im Niederschlag und Rubihydran in der Lösung zu veranlassen. Daher bei der frühern Vorschrift zur Reinigung des Rubians die Anwendung von kohlensaurem Bleioxyd zur Absättigung der Schwefelsäure empfohlen wurde. Selbst durch Bleioxyd wird die Zersetzung des Rubians noch hervorgerufen und der Niederschlag, den Bleiessig in Rubianlösung erzeugt enthält desshalb nach kurzem Aufbewahren an der Luft kein unverändertes Rubian mehr, sondern giebt nach der Zersetzung mit Schwefelsäure und Neutralisirung des Ueberschusses von letzterm Krystalle von Rubiansäure, wenn man nicht den Niederschlag sorgfältig behandelt und mit Alkohol statt mit Wasser wäscht. Da nun bei der Bereitung sowohl des sogenannten Xanthins nach Berzelius, Kuhlmann Runge und Higgin, als auch der Ruberythrinsäure Rochleders die Anwendung alkalischer Erden oder Bleiessigs

vorgeschrieben ist, so müssen dabei nothwendig Zersetzungsprodukte des Rubians entstehen.

Um die drei angeführten Zersetzungsprodukte zu gewinnen, ist es übrigens nicht nothwendig, sich reines Rubian zu bereiten, sondern es reicht hin, den mit heissem Wasser angefertigten Krappauszug zuerst mit Bleizucker, darauf das Filtrat mit Bleiessig zu versetzen. Letzterer Bleiniederschlag, welcher Rubian und Chlorogenin enthält, wird mit kalter Schwefelsäure und darnach mit kohlensaurem Blei digerirt und das Filtrat davon mit Barytwasser versetzt und hierauf mit Kohlensäure behandelt. Nach einigem Stehen an der Luft dampft man ein und erhält den oben erwähnten rothen Barytniederschlag, aus welchem Rubiansäure und Rubidehydran gewonnen werden. Nur die Ausscheidung des Rubihydrans wird durch das beigemengte Chlorogenin etwas erschwert und man fällt daher am zweckmässigsten die Lösung noch einmal mit basisch essigsaurem Bleioxyd, wäscht den Niederschlag mit Wasser, löst ihn in Essigsäure und fällt wieder durch Ammoniak. Der nun erhaltene Bleiniederschlag enthält Rubihydran frei von Chlorogenin und wird, wie oben angeführt, zersetzt. Wenn dem Rubihydran etwas Chlorogenin beigemengt ist, so wird seine Lösung beim Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure grün.

Nicht selten bildet sich neben den gewöhnlichen Zersetzungsprodukten auch ein Antheil Rubiadin, welches nach der Zersetzung des rothen Barytniederschlags durch Schwefelsäure als ein in heissem Wasser unlösliches gelbes Pulver zurückbleibt. Dieses ist gleichwie der gleichzeitig gebildete Zucker ebenfalls ein secundäres Zersetzungsprodukt und beide bedingen sich höchst wahrscheinlich gegenseitig.

Um die Menge des Sauerstoffs, welche bei der Zersetzung des Rubians durch Alkalien stets gebunden wird, zu ermitteln, wurden 4,1049 Grm. reines Rubian, in heissem Wasser gelöst, mit einer Barytlösung von 6 Grm. Barythydrat in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder gebracht und Sauerstoff zugelassen. Nach 143 Tagen waren unter häufigem Umschütteln des Inhalts 147 C. C. Gas

absorbirt. Der rothe Barytniederschlag enthielt Rubiansäure, Rubidehydran und ein wenig Alizarin, die rothe Flüssigkeit gab nach der Behandlung mit Schwefelsäure, kohlensaurem Blei und Schwefelwasserstoff bei der Destillation Essigsäure und im Rückstand Rubihydran und ein wenig Zucker. Ob die Essigsäure ein wesentliches Zersetzungsprodukt sei, bleibt noch zweifelhaft; Zucker und Alizarin sind wahrscheinlich secundäre Produkte von der Zersetzung der Rubiansäure durch Alkalien.

Rubiansäure. Diese Substanz scheidet sich rein aus wässriger Lösung in seidenglänzenden citronengelben Nadeln aus, unrein in Körnern und undeutlich krystallinischen Massen, lässt sich aber durch Wiederauflösen in heissem Wasser und Digestion mit etwas Thierkohle rein erhalten. Die Lösung ist schwach gelb, röthet Lackmuspapier und schmeckt schwach bitter. Die Säure löst sich auch in Alkohol, aber nicht in Aether. Sie schmilzt im Glasrohr zu einer braunrothen Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt, giebt bei stärkerer Hitze Dämpfe, die sich zu einer nachher nadelförmig erstarrenden Flüssigkeit condensiren und zwischen zwei Uhrgläsern ein glänzendes orangefarbiges Sublimat mit allen Eigenschaften des Alizarins und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Auf Platinblech schmilzt sie und verbrennt mit russender Flamme nicht vollständig.

Concentrirte Schwefelsäure löst selbst in der Kälte Rubiansäure mit dunkelrother Farbe, in der Siedehitze wird die Lösung dunkel rothbraun, ohne viel schweflige Säure zu entwickeln. Wässrige Rubiansäurelösung wird durch Schwefelsäure beim Kochen in dunkelgelben oder orangefarbigen Flocken gefällt, die aus fast völlig reinem *Alizarin* bestehen. Das Filtrat davon enthält Zucker, den man durch Absättigen der Lösung mit kohlensaurem Bleioxyd und Behandlung des Filtrats mit Schwefelwasserstoff in seinen gewöhnlichen Eigenschaften gewinnen kann. Durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten lässt sich das Alizarin schön krystallisirt erhalten. Salzsäure wirkt auf Rubiansäure eben so wie Schwefelsäure.

Salpetersäure löst Rubiansäure in der Kälte mit gelber

Farbe, beim Erhitzen entweichen salpetrige Dämpfe und die dann farblose Lösung giebt beim Eindampfen einen braunen Syrup, in welchem Oxalsäure sich befindet.

Heisse Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure oder Weinsäure lösen zwar die Rubiansäure, zersetzen sie aber nicht. Chlor entfärbt die wässrige Säurelösung und macht sie milchig trübe, nach einiger Zeit pflegen sich bräunlichgelbe Krystalle auszuscheiden. Chlorkalklösung färbt wässrige Rubiansäurelösung blutroth, aber schnell entfärbt sich die Lösung wieder.

Concentrirte Rubiansäurelösung wird durch Aetzkali lebhaft kirschroth und bleibt klar, durch kohlensaures Kali aber wird sie fast sogleich gefällt, indem sich das *Kalisalz* der Säure in dunkeln Nadeln ausscheidet, die gewaschen und getrocknet seidenglänzend und flohfarbig erscheinen. Im Wasserbad oder Vacuo getrocknet werden sie hellroth, an der Luft aber erlangen sie nach kurzer Zeit ihre ursprüngliche Farbe wieder. Die Verwandschaft der Säure zum Alkali ist jedoch so schwach, dass schon blosses Wasser die Verbindung zersetzt, denn aus der siedenden rothen Lösung des Salzes scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln der Säure aus. Dasselbe bewirkt aber auch kaltes Wasser bis zu einem gewissen Belang.

Wird ätzendes oder kohlensaures Natron zu einer heissen wässrigen Lösung der Säure gesetzt, so scheiden sich beim Erkalten hellrothe kugelige Körner aus, welche das *Natronsalz* der Säure und sehr voluminös sind. Auf das Filter gebracht läuft eine fast farblose Flüssigkeit ab und der schwammige Rückstand kann wegen seiner Schwerlöslichkeit mit kaltem Wasser gewaschen werden. Getrocknet ist das Salz dunkelroth, unkrystallinisch und in heissem Wasser mit rother Farbe löslich; beim Erkalten scheidet sich eine dicke Gallert aus, die sich allmählig in gelbe krystallinische Körner der freien Säure verwandelt.

Wird eine alkalische Lösung der Säure mit Ueberschuss an Alkali gekocht, so wird sie zuerst purpurfarbig und dann violett undurchsichtig; Säuren erzeugen alsdann sofort einen dunkelgelben flockigen Niederschlag, während die Flüssigkeit fast farblos wird. Wenn aber die Alkalien

nicht lange genug gewirkt haben, so findet man unter dem flockigen Niederschlag auch gelbe Nadeln der unzersetzten Säure. Die Flocken bestehen aus Alizarin, welches jedoch unreiner ist, als wenn es durch Schwefel- oder Salzsäure erzeugt ist. Bei der Zersetzung einer beträchtlichen Menge Rubiansäure durch Aetznatron und Behandlung des Niederschlags nach Art des durch Säuren oder Alkalien aus Rubian erhaltenen Zersetzungsprodukts bildet sich eine Spur Alizarin und etwas einer dem Rubianin oder Rubiadin ähnlichen Substanz. Das Filtrat davon enthielt Zucker.

In Ammoniak löst sich die Rubiansäure schwerer als in fixen Alkalien, ebenfalls mit rother Farbe; beim Kochen bleibt die Farbe und Säure unverändert, beim Verdampfen scheidet sich etwas freie Säure in einer rothen gummiähnlichen Masse aus. Letztere löst sich in kaltem Wasser, zersetzt sich aber wieder theilweis beim Verdampfen. Setzt man zu einer kochenden Lösung der Säure kohlensaures Ammoniak, so scheidet sich beim Erkalten das *Ammoniaksalz* mit denselben Eigenschaften wie das Kalisalz aus. Die Krystalle lassen sich ohne Ammoniakverlust trocknen, zerlegen sich aber durch heisses Wasser wie die Salze der fixen Alkalien.

Barytwasser verursacht in wässriger Rubiansäurelösung einen carmoisinrothen Niederschlag unter Entfärbung der Flüssigkeit, Kohlensäure löst denselben mit gelber Farbe und die Lösung verhält sich alsdann wie es oben beim Rubian angeführt ist. Kalkwasser giebt in der Säure einen hellrothen Niederschlag, der sich in Kohlensäure ebenfalls mit gelber Farbe löst, aber beim Verdunsten der Kohlensäure nicht wieder erscheint, wie der Barytniederschlag, sondern erst beim völligen Verdampfen der Lösung zur Trockne. Obgleich Thonerdehydrat und Eisenoxydhydrat die Säure aus ihrer wässrigen Lösung fällen, so giebt letztere doch mit essigsaurer Thonerde und Eisenchlorid keine Niederschläge. In kochendem Eisenchlorid löst sich die feste Säure mit grünlich-brauner Farbe, indem sich etwas Eisenchlorür bildet, beim Verdampfen giebt diese Lösung etwas eines schwarzen Pulvers, wahrschein-

lich eine Verbindung von Alizarin mit Eisenoxyd. Essigsaures Kupfer verursacht in wässriger und alkoholischer Säurelösung einen in siedender Essigsäure löslichen bräunlich-rothen Niederschlag. Neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd verhalten sich wie zu Rubianlösung. Alkoholische Lösungen der Säure und des essigsauren Bleioxyds geben einen in reinem Wasser löslichen rothen flockigen Niederschlag. Salpetersaures Silberoxyd verändert kochende Säurelösung nicht, bei Zusatz von etwas Ammoniak fällt ein rothbraunes Pulver nieder, welches in Ammoniak mit rother Farbe sich löst und beim Kochen dieser Lösung sich nicht verändert. Goldchlorid verändert eine siedende Säurelösung nur nach Zusatz von ein Paar Tropfen Aetzkali, indem sich Gold ausscheidet.

Setzt man zu Rubiansäure, mit Wasser übergossen, Erythrozym, so verschwindet die Säure allmählich und verwandelt sich in Alizarin; die Flüssigkeit enthält dann Zucker. Es ist unmöglich, mit der Säure zu färben, denn die Beizmittel nehmen in der kochenden Säure nicht mehr Farbstoff auf, als in Rubian und Rubianin.

Die Analyse lieferte folgende procentige Zusammensetzung der im Wasserbad getrockneten Säure, von welcher die Probe 1. und 2. aus Rubian und kohlensaurem Baryt, 3. durch Zersetzung des Rubians mit Aetznatron, 4. mittelst Ammoniak und 5. mittelst Kalk dargestellt waren.

	1.	2.	3.	4.	5.	Berechn.	Atome.
C	55,93	55,76	56,58	55,52	56,04	56,01	52
H	5,42	5,56	5,61	5,36	5,66	5,20	29
O	—	—	—	—	—	38,79	27

Das *Kalisalz*, mittelst kohlensauren Kalis dargestellt, mit der eben hinreichenden Menge kalten Wassers gewaschen und im Wasserbad getrocknet, hatte folgende Zusammensetzung:

			Berechnet.
C	52,03	52,01	52,42
H	4,93	4,74	4,70
K	7,54	7,63	7,91

Formel: $K\ddot{C}_{52}H_{28}O_{26}$.

Das *Natronsalz*, eben so wie das Kalisalz gewonnen, gab bei der Analyse keine befriedigenden Resultate.

Das *Barytsalz*, durch Zersetzung der ammoniakalischen Säurelösung mittelst Chlorbaryum erhalten, verlor beim Waschen des rothen Niederschlags mit Wasser einen Theil der Basis und bestand aus 2 At. Ba und 3 At. Säure. Das neutrale Salz schied sich bei Zersetzung des rubiansauren Kalis mit Chlorbaryum als rother Niederschlag aus, der mit Wasser gewaschen und im Vacuo getrocknet, folgende Zusammensetzung besass:

			Berechnet.
C	48,92	48,34	49,24
H	4,76	4,75	4,57
Ba	11,72	11,67	12,08

Formel: $\dot{B}aC_{52}H_{28}O_{26} + \dot{H}$.

Die von Rochleder (s. dies. Journ. LV, p. 389) vor einigen Jahren aus dem Krapp dargestellte Ruberythrinsäure wird durch starke Säuren in Alizarin und Zucker zersetzt und zeigt in den übrigen von Rochleder mitgetheilten Eigenschaften viel Aehnlichkeit mit der Rubiansäure, so dass die Identität beider Säuren sehr wahrscheinlich ist. Indessen ist die Zusammensetzung der von Rochleder dargestellten Säure so weit von der der Rubiansäure verschieden, dass man vorläufig noch nicht an eine Identität beider glauben kann. Die Annahme Rochleder's, das Rubian sei nichts als unreine Ruberythrinsäure, ergiebt sich aus den obigen Versuchen als ungegründet. Wären Rubiansäure und Ruberythrinsäure identisch, dann hätte Rochleder den gewöhnlichen Irrthum begangen, ein Produkt für ein Edukt zu halten.

Rubidehydran, nach der oben beschriebenen Methode erhalten, muss noch durch Auflösen in Wasser, Abdampfen zum Syrup und Zusatz von Alkohol gereinigt werden, wobei sich eine röthlich-gelbe klebrige Masse zugleich mit den schwefelsauren Salzen von Kalk, Magnesia und Natron ausscheidet. Die abgegossene klare alkoholische Lösung liefert beim Verdunsten eine röthlich-gelbe, durchsichtige, gummiartige Substanz, die zwar noch Sulphate

von Kalk und Magnesia enthält, aber aus Furcht vor Zersetzung keiner weitern Reinigung zu unterwerfen versucht wurde. So bereitet sieht das Rubidehydran dem Rubian sehr ähnlich und gleicht ihm auch in den meisten Eigenschaften. Es ist nicht zerfliesslich, schmeckt stark bitter, löst sich in Wasser mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch kein Erd- oder Metallsalz gefällt, mit Ausnahme des basisch-essigsauren Bleioxyds, durch welches unter Entfärbung der Flüssigkeit ein rother Niederschlag entsteht. Wird die wässrige Lösung des Rubidehydrans mit Salz- oder Schwefelsäure gekocht, so scheiden sich gelbe Flocken aus; wird sie mit fixem Alkali gekocht, so wird sie purpurfarbig und setzt beim Absättigen mit Säure gelbe Flocken ab. Die alkoholische Lösung des Rubidehydrans giebt mit alkoholischer Bleizuckerlösung einen rothen Niederschlag. Es unterscheidet sich vom Rubian dadurch, dass seine Lösung in Aetzalkali oder Baryt keine Rubiansäure bildet und die Zersetzungsprodukte durch Säuren anderer Natur sind. Diese nämlich bestehen aus Zucker und einem Gemenge von Alizarin, Rubiadin und etwas Verandin und Rubiretin, aber kein Rubianin. Das Rubidehydran liefert also mit Säuren dieselben Produkte, wie Rubian mit Alkalien und daher ist es wahrscheinlich, dass letzteres durch Alkalien, theilweis wenigstens, erst in Rubidehydran umgewandelt wird.

Die Analysen, für welche das Rubidehydran theils mit Hülfe von zweifach-kohlensaurem Baryt (a), theils mittelst Kalkwasser (b), theils durch Aetzbaryt (c), theils durch Ammoniak (d) bereitet war, lieferten nach Abzug der Asche folgende procentische Zusammensetzung:

	(a)	(b)	(c)	(d)	Berechn. nach Atomen.	
C	56,66	56,81	56,06	56,46	56,75	56
H	6,13	5,50	5,54	5,45	5,40	32
O	—	—	—	—	37,85	28

Die Asche wurde nach dem Glühen der Substanz mit Schwefelsäure befeuchtet, geglüht und gewogen, unter der Voraussetzung, dass Kalk und Magnesia als schwefelsaure Salze anwesend waren.

Die *Bleiverbindung*, dargestellt durch Vermischen von alkoholischer Bleizuckerlösung mit einer sehr concentrirten wässrigen Rubidehydranlösung, Absonderung des rothen Niederschlags, Versetzen des Filtrats mit ein wenig Ammoniak und Auswaschen der dabei entstandenen Fällung mit Alkohol, gab nach dem Trocknen im Wasserbad 29,20 p. C. Kohlenstoff, 2,85 p. C. Wasserstoff, 64,78 p. C. $\dot{Pb}\bar{S}$ und 4,4 p. C. $\dot{Mg}\bar{S}$. Daraus berechnet sich, wenn man die anwesende Magnesia als partiellen Ersatz des Bleioxyds ansieht, die Formel $\dot{Pb}_5C_{56}H_{32}O_{28}$.

Ein *Bleisalz* wurde dargestellt, indem man eine mit Essigsäure vermischte alkoholische Säurelösung mit essigsaurem Bleioxyd und etwas Ammoniak versetzte, so jedoch, dass Rubiansäure überschüssig blieb. Der mit Alkohol gewaschene, hierauf im Vacuo, dann im Wasserbad getrocknete rothe Niederschlag lieferte bei der Analyse Zahlen, die am besten mit der Formel $\dot{Pb}_7(C_{52}H_{27}O_{25})_2$ übereinstimmen.

Ein anderes Bleisalz, durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Säure und basisch-essigsauren Bleioxyds erhalten, bestand nahezu aus $\dot{Pb}_9C_{52}H_{28}O_{26}$. Wurde dieses Salz in alkoholischer Essigsäure gelöst und durch etwas Ammoniak wieder gefällt, so bestand der Niederschlag aus 6 At. Bleioxyd und 1 At. Säure. Die Bleisalze haben also eine schwankende Zusammensetzung.

Das *Silbersalz* wurde durch Zusatz von ein wenig Ammoniak zu einer siedenden wässrigen Säurelösung und darnach von salpetersaurem Silberoxyd als chocoladenbraunes flockiges, unter dem Mikroskop bisweilen krystallinisches Pulver erhalten. Oberflächlich mit Wasser gewaschen, darauf mit Alkohol und im Vacuo getrocknet, bestand es aus $\dot{Ag}C_{52}H_{28}O_{26}$, denn es enthielt 17,58 p. C. Ag (berechnet 17,47 p. C.).

Das durch Zersetzung der Rubiansäure mittelst Schwefelsäure (I.) und Aetznatron (II.) gebildete *Alizarin* hatte die gewöhnliche Zusammensetzung, eben so der dabei

entstehende *Zucker*, der bei 100° C. hinlänglich zerreiblich war (III.). Dies zeigen nachstehende Zahlen der Analysen.

	I.	II.	III.
C	69,11	69,66	44,24
H	4,31	4,00	6,35

Der Zucker entsprach der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_{10}$, wie der aus Rubian und Erythrozym entstandene.

Nach dem Bisherigen muss die Formel der Rubiansäure $C_{52}H_{29}O_{27}$ sein und sie gehört zur Klasse der sogenannten Glucoside mit dem Paarling Alizarin. Ihre Zersetzung durch Säuren oder Alkalien geschieht nach dem Schema $C_{52}H_{29}O_{27}$ und $5\dot{H} = 2.C_{14}H_5O_4$ und $2.C_{12}H_{12}O_{12}$ Um allen Zweifel über die Richtigkeit dieser Zersetzung zu beseitigen, wurden gewogene Mengen der Säure durch Schwefelsäure und Natron zersetzt und die Produkte quantitativ bestimmt. Die Säure, bei 100° getrocknet, gab mit Schwefelsäure 42,47 p. C. und mit Natron 45,17 p. C. trocknes Alizarin, die Rechnung verlangt 43,44 p. C.

Wäre Strecker's Formel für Alizarin $C_{20}H_6O_6$ richtig, so wäre trotz der Differenz mit den Resultaten der Analyse die einzig mögliche Formel für die Rubiansäure $C_{52}H_{27}O_{27}$ und dann müsste man aus 100 Theilen der Säure 62,70 p. C. Alizarin erhalten.

Ein Blick auf die Zusammensetzung des Rubians und der Rubiansäure zeigt, dass letztere aus ersterem nur durch Oxydation abgeleitet werden kann. Dies lehrte überdies folgender Versuch. Von einer Rubianlösung wurde die eine Hälfte gekocht, um die Luft auszutreiben, und dann mit einer gewissen Menge Aetznatron sogleich in eine ganz damit angefüllte Flasche gegossen und diese luftdicht verschlossen, die andere Hälfte mit derselben Menge Natron der Luft ausgesetzt. Nach 21 Tagen wurde in beiden Flüssigkeiten das Natron mit Essigsäure übersättigt, hierauf mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chlorbaryum versetzt. Man erhielt in beiden eine rothe Fällung, die wie gewöhnlich mit Schwefelsäure, dann mit kohlensaurem Blei behandelt und endlich das Filtrat zur Trockne gedampft wurde. Der Rückstand aus der luftdicht

verschlossenen Flasche enthielt keine Spur Rubiansäure, sondern wahrscheinlich Rubidehydran, der aus der anderen Flasche 0,6 Grm. Rubiansäure und eine Quantität Rubidehydran. Während das Filtrat vom Barytniederschlage aus der luftdichten Flasche beim Stehen nach einiger Zeit rubiansauren Baryt absetzte, gab das Filtrat der anderen Flasche nichts mehr davon.

Die Entstehung der Rubiansäure kann man sich auf zweifache Art vorstellen, entweder so:

$$\underbrace{C_{56}H_{34}O_{30}}_{\text{Rubian.}} \text{ und } O_{19} = \underbrace{C_{52}H_{29}O_{27}}_{\text{Rubiansäure.}}, 5\dot{H} \text{ und } 4\ddot{C},$$

oder, da sich unter den Zersetzungsprodukten Essigsäure findet, so:

$$C_{56}H_{34}O_{30} \text{ und } O_2 = C_{52}H_{29}O_{27}, C_4H_3O_3, \dot{H}_2.$$

Es ist vielleicht das erste Beispiel, dass eine Substanz von so complexer Zusammensetzung wie die Rubiansäure, durch einen Oxydationsprocess gebildet beobachtet worden ist.

Es scheint demnach das Rubidehydran sich vom Rubian nur durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Wasser zu unterscheiden und die Entstehung der verschiedenen Zersetzungsprodukte aus ihnen kann auf dieselbe Weise wie beim Rubian erklärt werden. Unter denen, welche Säuren hervorbringen, konnte nur Alizarin in hinlänglicher Menge und Reinheit für die Analyse erhalten werden und dieses besass die bekannte ihm zugeschriebene Zusammensetzung.

Rubihydran. Auch diese Substanz ähnelt sehr dem Rubian. Es wird beim Verdampfen seiner Lösungen als eine bräulich gelbe, gummiartige, durchsichtige Masse von bitterem Geschmack gewonnen. Ganz trocken ist es brüchig und leicht pulverisirbar, zieht aber an der Luft rasch Feuchtigkeit an und wird weich — eine Eigenschaft, die es vom Rubian und Rubidehydran unterscheidet. Beim Erhitzen im Glasrohr giebt es weniger krystallinisches Sublimat, als Rubian. Wird seine wässrige Lösung mit Schwefel- oder Salzsäure gekocht, so trübt sie sich und setzt allmählich gelbe Flocken untermischt mit braunen harzähnlichen Tropfen ab. Um vollständige Zersetzung zu

:wirken, ist langes Kochen erforderlich, bis die Lösung rblos wird. Die Flocken bestehen hauptsächlich aus ıbiretin, Verantin und Rubiadin nebst einer nur geringen enge Alizarin und das Filtrat enthält Zucker. Die Zer-:tzungsprodukte durch die erwähnten Säuren sind also eselben, wie des Rubidehydrans und unterscheiden sich ɔn letztern nur durch die Differenz in ihrer relativen lenge. Siedende Phosphor-, Oxal-, Wein- oder Essigsäure ersetzen das Rubihydran nicht.

Kocht man wässrige Rubihydranlösung mit ätzender ali- oder Natronlauge, so wird die anfangs rothe Lösung achher röthlich- oder gelblich-braun und nur wenige pur-urfarbige Flocken scheiden sich aus. Dadurch unter-:heidet sich diese Substanz vom Rubian und Rubidehy-ran, welche einen reichlichen Absatz der purpurnen 'erbindung des Alizarins mit Alkali geben. Nichts desto 'eniger wird durch das Alkali das Rubihydran völlig zer-etzt, denn nach Uebersättigung mit Säuren entsteht ein elber oder hellbrauner flockiger Niederschlag, wie bei der ersetzung durch Salzsäure, und die Flüssigkeit wird ırblos.

Der Einwirkung des Chlors in wässriger Lösung aus-esetzt, liefert das Rubihydran dieselben Produkte, wie ubian und Rubidehydran und gerade hieraus ergiebt sich m deutlichsten, dass diese drei Substanzen eine ähnliche usammensetzung haben und sich wesentlich von der Ru-iansäure unterscheiden.

Durch kein Reagens wird aus seiner wässrigen Lösung ubihydran gefällt, ausser durch Bleiessig, welcher einen lassbräunlich-rothen Niederschlag, minder feurig, als in en Rubian- und Rubidehydranlösungen, erzeugt. Das iltrat von diesem Niederschlag ist noch hellgelb und wird ırch Ammoniak blassroth gefällt unter Entfärbung der lüssigkeit.

Das Rubihydran löst sich, wiewohl nicht ganz leicht, Alkohol. Aus der Art, wie es bereitet wird, lässt sich hliessen, dass es nicht durch dieselben Reagentien wie ıbian in Rubiansäure umgeändert wird.

Soll Rubian ganz frei von Wasser erhalten werden, so muss man es Tage lang im Wasserbad erwärmen. Bei der Analyse wurden einmal Zahlen erhalten, aus denen sich die Formel $C_{56}H_{39}O_{25}$ ableiten lässt, nämlich:

		Berechnet.
C	51,50	51,29
H	6,00	5,95

In zwei andern Versuchen aber war die Zusammensetzung $C_{56}H_{45}O_{41}$ und $C_{56}H_{42}O_{38}$.

Die Bleiverbindung wurde so dargestellt: zu der alkoholischen Lösung der Substanzen fügte man Bleizuckerlösung und Ammoniak, so dass Rubihydran überschüssig blieb, wusch den Niederschlag mit Alkohol und trocknete ihn erst im luftleeren Raum, dann einige Stunden im Wasserbad. Die Verbindung war folgendermaassen zusammengesetzt:

C	20,96	20,99
H	2,50	2,42
Pb	59,20	59,15

Während darin der Bleioxydgehalt in keinem einfachen Verhältniss zu den übrigen Bestandtheilen steht, besitzen diese unter sich die Relation, wie sie die Formel $C_{56}H_{39}O_{38}$ verlangt. Nimmt man diese als die wahre Zusammensetzung an, so unterscheidet sich das Rubihydran vom Rubian durch einen Mehrgehalt von 5 Aeq. Wasser. Daher ist es nicht auffällig, dass Rubihydran dieselben Zersetzungsprodukte wie Rubian und Rubidehydran liefern kann.

Aus dem Rubihydran lässt sich das Rubiadin leichter und in grösserer Reinheit darstellen, als aus irgend einer andern Quelle. Man trennt es von den andern Zersetzungsprodukten auf dieselbe Art, wie es früher (s. dies. Journ. Bd. LIX, pag. 454) beschrieben ist. Durch Auflösen in heissem Alkohol und Zusatz von Bleioxydhydrat wird es aus dem Filtrat rein in goldgelben, bisweilen regelmässig vierseitigen Tafeln erhalten, welche ausser den früher angegebenen Eigenschaften noch folgende besitzen, die übrigens auch dem aus Rubian gewonnenen zukommen:

[illegible] die rothe ammoniakalische Lösung des Rubiadins [illegible] Chlorbaryum vermischt, so scheiden sich dunkel bräun[illegible]-rothe Nadeln, augenscheinlich die Barytverbindung, [illegible]us und die Flüssigkeit wird fast farblos.

Die Analyse des bei 100° C. getrockneten umkrystallisirten Rubiadins führte zu der Formel $C_{32}H_{12}O_9$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	69,47	69,76	69,31
H	5,01	5,12	4,69

Die früheren Analysen (s. dies. Journ. LIX, 459) hatten zu der Formel $C_{32}H_{12}O_8$ geführt. Aber die vorstehende Formel $C_{32}H_{12}O_9$ ist vorzuziehen, weil die zu den letzteren Analysen angewendete Substanz viel reiner war als die frühere, und weil die Zersetzungsprodukte des Rubians durch Chlor ebenfalls dafür sprechen.

Einwirkung des Chlors auf Rubian.

Beim Einleiten von Chlorgas in eine wässrige Rubianlösung scheiden sich sogleich citronengelbe oder orangefarbige Flocken aus und dies dauert fort, so lange die Flüssigkeit noch gelb gefärbt ist; am Ende der Operation ist letztere farblos. Die Flocken bestehen fast gänzlich aus einer Substanz, dem *Chlorrubian*, welches übrigens nicht ein Substitutionsprodukt ist. Aus den mit Wasser völlig ausgewaschenen Flocken zieht kalter Alkohol ein wenig einer chlorhaltigen Substanz aus, die beim Verdunsten des Alkohols als gelbe oder gelblich-braune harzartige Masse zurückbleibt und in Aetzalkalien mit schmutziger Purpurfarbe sich löst, im Wasserbad schmilzt.

Das Chlorrubian, durch Auflösen in siedendem Alkohol gereinigt, scheidet sich in kleinen orangefarbigen Nadeln aus. Es kann eben so gut aus reinem als unreinem Rubian gewonnen werden, am einfachsten, indem man den wässrigen Krappextract mit Bleizucker versetzt, das Filtrat mit Ammoniak, den hierbei entstandenen rothen Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegt und durch das Filtrat Chlor leitet. Da die bei der ersten Einwirkung des Chlors niederfallenden schmutzig gelben Flocken aus der vorhin erwähnten leichtschmelzbaren harzartigen Substanz be-

stehen, so scheidet man sie durch Filtration und sammelt erst die rein gelben Flocken von weiterer Einwirkung des Chlors, um sie durch Krystallisiren aus heissem Alkohol zu reinigen. Das wässrige chlorhaltige Filtrat vom Chlorrubian enthält Zucker, den man nach Neutralisiren mit kohlensaurem Bleioxyd aus dem Filtrat vermittelst Eindampfen, Behandlung mit Thierkohle und Ausziehen des trocknen Rückstandes mit Alkohol als gelben Syrup gewinnen kann.

Die Eigenschaften des Chlorrubians sind folgende: getrocknet, hell orangefarbige Nadeln, beim Kauen von bitterlichem Geschmack, schmilzt und verbrennt auf Platinblech mit rauchender grünlicher Flamme unter Hinterlassung von viel Kohle; beim Erhitzen in einem Glasrohr schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit und giebt ausser kohligem Rückstand ein weisses krystallinisches Sublimat. In siedendem Wasser löst es sich mit gelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten grossentheils in amorphen kugeligen Körnern aus. Letzteres geschieht auch beim Erkalten einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung, aber beim Behandeln mit frischem Alkohol geht die amorphe Masse in die gewöhnlichen Krystalle über. Die weingeistige Lösung röthet Lakmus nicht. Die wässrige Lösung fällt salpetersaures Silberoxyd nicht, ausser wenn zuvor das Chlorrubian durch kochende Salpetersäure zersetzt ist.

Mit kohlensauren Alkalien bildet das Chlorrubian blutrothe Lösungen, die klar bleiben, mit Barytwasser beim Kochen dunkelrothe Flocken, mit Chlorcalcium und Ammoniak hellrothe Fällung, in den letzten beiden Fällen wird die Flüssigkeit fast farblos. Die wässrige Lösung giebt mit essigsaurer Thonerde und Eisenchlorid keinen Niederschlag, wird aber festes Chlorrubian mit Eisenchlorid gekocht, so löst es sich anfangs mit bläulich-gelber Farbe, die aber nachher dunkelbraun wird, indem ein schwarzes Pulver sich ausscheidet. Alkoholische Lösungen von Chlorrubian und Bleizucker bleiben klar, aber die wässrige Lösung giebt mit Bleiessig einen hellrothen Niederschlag, während die Flüssigkeit roth bleibt. Essigsaures Kupfer-

oxyd ruft in der alkoholischen Chlorrubianlösung keinen Niederschlag hervor. Alkalische Lösung des Chlorrubians reducirt Gold aus Goldchlorid selbst in der Kälte. Beizmittel sind ohne Wirkung auf Chlorrubian, man kann damit nicht färben.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung des Chlorrubians, im Wasserbad getrocknet:

C	51,15	51,06	51,20	51,27	51,14	51,26
H	5,04	4,88	4,87	4,92	5,00	4,97
Cl	6,54	—	6,45	6,26	6,28	6,46

Aus diesen Zahlen lassen sich mehre Formeln berechnen, aber nur eine ist annehmbar, welche zugleich über die Bildungsweise dieses Körpers Aufschluss giebt, und diese ist $C_{44}H_{27}ClO_{24}$, sie verlangt in 100 Theilen:

C	50,92
H	5,20
Cl	6,82
O	37,06

Daraus erklärt sich dann die Entstehung des Chlorrubians folgendermaassen:

$$\underbrace{C_{56}H_{34}O_{30}}_{\text{Rubian.}}, 6\dot{H} \text{ und } Cl_2 = \underbrace{C_{44}H_{27}ClO_{24}}_{\text{Chlorrubian.}}, HCl \text{ und } \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Zucker.}}$$

Wirkung der Säuren auf Chlorrubian.

In siedender verdünnter Schwefel- oder Salzsäure löst sich Chlorrubian anfangs mit gelber Farbe, bei fortgesetztem Kochen wird aber plötzlich die Lösung milchig und setzt reichliche gelbe Flocken ab, während das farblose Filtrat davon Zucker enthält. Die Flocken haben die Zusammensetzung des Rubiadins, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch 1 Aeq. Chlor ersetzt ist und mögen deshalb *Chlorrubiadin* heissen. Man erhält sie rein in breiten glänzenden gelben Krystallen, wenn sie nach dem Waschen mit Wasser aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Getrocknet stellen sie gelbe glänzende Nadeln und Blätter dar, die auf dem Platinblech mit gelber grüngesäumter Flamme verbrennen und dabei viel kohligen Rückstand lassen. Im Glasrohr erhitzt schmilzt das Chlorrubiadin, giebt durchdringende, nach Salzsäure riechende Dämpfe und ein an-

fangs öliges, dann krystallinisches Sublimat. Es ist unlöslich in Wasser, unangreifbar von verdünnter kochender Salpetersäure, löslich in Salpetersäure von 1,52 spec. Gew. und bildet damit eine orangefarbige Flüssigkeit, die durch salpetersaures Silberoxyd erst gefällt wird, wenn man sie zum Kochen erhitzt, wobei sich rothe Dämpfe entwickeln. Kalte concentrirte Schwefelsäure löst es ebenfalls mit orangerother Farbe und lässt es bei Zusatz von Wasser in gelben Flocken wieder fallen. Wird die Lösung gekocht, so färbt sie sich tief purpurroth, ohne viel schweflige Säure zu entwickeln, und über der Oberfläche der Flüssigkeit setzt sich an die Glaswände des Gefässes ein weisses krystallinisches Sublimat an.

In Aetznatron löst sich Chlorrubiadin leicht mit Purpurfarbe und in den kohlensauren Alkalien mit blutrother Farbe. Die ammoniakalische Lösung verliert beim Verdampfen ihr ganzes Ammoniak und giebt bei Zusatz von Chlorbaryum, ehe das Ammoniak entfernt ist, die *Barytverbindung* in langen rothen Nadeln. Diese Verbindung löst sich in Wasser nur theilweis und wird durch Kohlensäure völlig zersetzt. Mit Chlorcalcium liefert die ammoniakalische Lösung des Chlorrubiadins nach einiger Zeit ein dunkelrothes amorphes Pulver, indem die Flüssigkeit sich entfärbt. Kochende Eisenchloridlösung löst Chlorrubiadin weder auf, noch ändert sie ihre Farbe.

Die alkoholische Lösung des Chlorrubiadins röthet Lakmuspapier und giebt mit essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak, aber sie wird nach einiger Zeit durch essigsaures Kupferoxyd hellbraun gefällt. Durch essigsaure Thonerde und essigsaures Eisenoxyd wird sie nicht verändert.

Alkoholische Lösung von Chlorrubiadin schlägt aus Goldchlorid Gold nieder.

Das bei 100° C. getrocknete Chlorrubiadin von verschiedener Bereitungsweise, unter andern durch Zersetzung der reinen Barytverbindung mit Salzsäure dargestellt, besass folgende Zusammensetzung:

$$C_{22}H_{12}ClO_9.$$

					Berechnet.	Atome.
C	60,96	60,56	61,67	60,95	61,65	32
H	4,18	4,23	4,26	4,25	3,85	12
Cl	11,21	—	10,95	11,10	11,36	1
O	—	—	—	—	23,14	9

Die Barytverbindung, bereitet durch Vermischung einer ammoniakalischen Chlorrubiadinlösung mit Chlorbaryum, Filtriren von einigen Flocken und Krystallisirenlassen des Filtrats in luftdicht verschlossenem Gefäss, Waschen der Krystalle mit Wasser und Trocknen im Vacuo, hatte keine einfache Zusammensetzung. Die gefundenen Zahlen entsprechen am nächsten der Formel $\dot{B}a_3(C_{32}H_{12}ClO_9)_4$. Bei 100° verliert die Verbindung 8,24 p. C. Wasser.

		Berechnet.
C	51,52	52,05
H	3,44	3,25
Ba	15,65	15,57

Der bei der Zersetzung des Chlorrubians gebildete Zucker lässt sich, abweichend von den übrigen bei der Zersetzung des Rubians entstehenden Zuckerprodukten im krystallisirten Zustande erhalten. Wird Chlorrubian durch Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt, so erhält man beim Verdunsten des Filtrats einen süssen Syrup, aus welchem Alkohol einen Theil löst. Das Gelöste mit dem mehrfachen Volum Aether vermischt, giebt einen gelben Syrup, der nach einiger Zeit krystallinisch wird und die von der Mutterlauge durch Pressen zwischen Papier befreite feste Masse liefert aus alkoholischer Lösung nach Entfärben mittelst Thierkohle weisse Krystalle von Traubenzucker. Demnach ist es wohl zweifellos, dass der aus dem Rubian auf andere Art erhaltene Syrup nur modificirter Traubenzucker ist.

Die Zersetzung des Chlorrubians in Chlorrubiadin und Zucker erklärt sich einfach so:

$$C_{44}H_{21}ClO_{24} = C_{32}H_{12}ClO_9, C_{12}H_{12}O_{12} \text{ und } 3\dot{H}.$$

Der Name Chlorrubiadin ist gewählt unter der Voraussetzung, dass das Rubiadin wirklich aus $C_{32}H_{13}O_9$ besteht. Inzwischen gelingt es nicht, weder Rubiadin durch

Chlor in Chlorrubiadin, noch das letztere durch Kaliumamalgam rückwärts in Rubiadin zu verwandeln. Im letzteren Fall erhält man durch Zusatz von Salpetersäure grünlich-gelbe Flocken, die kein Chlor enthalten, aber auch nicht das charakteristische Sublimat des Rubiadins beim Erhitzen geben.

Schwefelammonium bildet mit Chlorrubiadin eine anfangs rothe, nach einigem Stehen purpurfarbige und dann bräunlich-rothe Lösung. Aus der purpurfarbigen Lösung fällt Salpetersäure orangefarbige Flocken, die frei von Schwefel und Chlor, nur theilweis in Alkohol, leicht in kochender Salpetersäure löslich sind und kein Rubiadin enthalten. Die salpetersaure Lösung setzt nach einiger Zeit lange dunkelgelbe schwerdtförmige Krystalle ab.

Wird das durch Zersetzung des Rubihydrans mit Säuren dargestellte Rubiadin in Aetzkali gelöst, durch Säuren wieder gefällt und dann nach dem Auswaschen mit Chlor unter Wasser behandelt, so lösen sich die etwas blasser gewordenen ausgewaschenen Flocken grösstentheils in kaltem Alkohol und es bleibt nur ein wenig weisses Pulver zurück, welches alle Eigenschaften eines Produktes von der Einwirkung des Chlors auf Chlorrubian hat (s. unten). Verdampft man die alkoholische Lösung zur Trockne, so zieht kalter Alkohol nur den grössern Theil des Rückstandes aus und es bleibt ein gelblich-grünes, dem Chlorrubiadin ähnelndes körniges Pulver zurück. Die zweite alkoholische Lösung hinterlässt, verdampft, eine braune, durchsichtige, harzähnliche Substanz, die viel Chlor enthält, in Aetznatron mit brauner Farbe löslich und daraus durch Säuren in gelben Flocken fällbar ist, in der siedenden Flüssigkeit zu braunen Tropfen schmilzt und aus 53,75 p. C. C und 3,81 p. C. H besteht. Diesen Zahlen entspricht die Formel $C_{32}H_{13}Cl_2O_{10} = C_{32}H_{12}Cl_2O_9 + H$, welche 53,96 p. C. C und 3,65 p. C. H verlangt. Mit dieser Substanz hat in Eigenschaften und Zusammensetzung die bei der Behandlung des Rubians mit Chlor neben dem Chlorrubian entstehende Verbindung viel Aehnlichkeit. Als die bei dieser Operation entstehenden gelben Flocken

nach dem Auswaschen mit Wasser mit kaltem Alkohol übergossen wurden, gab das Filtrat beim Verdampfen eine dem Rubiretin ähnliche harzartige Masse von der Zusammensetzung:

C	54,14
H	4,03
Cl	17,74
O	24,09

Bei der Einwirkung des Chlors auf Chlorrubiadin bildet sich ein den eben erwähnten Körpern ähnlicher, aber von anderer Zusammensetzung. Löst man das unter Wasser mit Chlorgas behandelte und blasser gewordene Chlorrubiadin in heissem Alkohol, so hinterlässt die gelbe Lösung nach dem Verdampfen eine durchsichtige, dunkelgelbe Substanz, die lange Zeit weich bleibt und erst nach einigem Erhitzen im Wasserbade hart wird, im Glasrohr schmilzt, saure Dämpfe und ein öliges Sublimat, in letzterem nach dem Erkalten einige weisse Krystalle bemerken lässt. Die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag, wenn die Substanz nicht zuvor durch kochende Salpetersäure zersetzt war. In concentrirter Schwefelsäure und Aetznatron löst sie sich mit brauner Farbe, die schwefelsaure Lösung entwickelt gekocht keine schweflige Säure. Die Zusammensetzung in 100 Theilen war:

C	46,55
H	3,12
Cl	30,42

Da hierin das Atomverhältniss von C : Cl = 32 : $3\frac{1}{2}$, so war die Substanz entweder ein Gemenge, oder sie hatte beim Trocknen Chlor verloren.

Einwirkung der ätzenden Alkalien auf Chlorrubian.

Alle organischen Zersetzungsprodukte des Chlorrubians durch Alkalien sind frei von Chlor und das letztere muss daher im Chlorrubian nur lose gebunden sein.

Wird die rothe Lösung des Chlorrubians in Aetznatron einige Zeit erhitzt, so scheiden sich dunkel-rothbraune Flocken aus, während die Flüssigkeit noch roth ist. Die

ausgewaschenen Flocken färben sich durch kochende Salzsäure gelblich-braun, lassen sich durch siedenden Alkohol auswaschen und stellen dann trocken ein gelblich-braunes Pulver dar, welches durch Alkalien rothbraun, durch Schwefelammonium nicht gelöst wird, frei von Chlor ist, beim Erhitzen im Glasrohr ein krystallinisches gelbes, leicht in Alkalien lösliches Sublimat giebt und in 100 Theilen besteht aus:

C	70,78	70,79	70,56
H	3,88	3,89	3,98

Je nachdem man in der Verbindung 44 oder 32 Aeq. Kohlenstoff annimmt, lassen sich drei Formeln berechnen, welche nachstehende procentige Zahlen fordern:

	$C_{44}H_{14}O_{12}$	$C_{32}H_{10}O_8$	$C_{32}H_{11}O_9$
C	70,58	72,18	69,81
H	3,74	3,75	4,00
O	25,68	24,07	26,19

Nimmt man die erste der drei Formeln als richtige an, so erklärt sich ihre Entstehung einfach so:

$\underbrace{C_{44}H_{27}ClO_{24}}_{\text{Chlorrubian.}}$ und $\dot{Na} = C_{44}H_{14}O_{12}$, NaCl und $13\dot{H}$.

Lässt man eine der beiden andern gelten, dann spaltet sich zuerst das Chlorrubian in Zucker und Chlorrubiadin und letzteres zersetzt sich hierauf mit dem Natron unter Ausscheidung von 5 oder 4 Aeq. Wasser und Aufnahme von Sauerstoff statt des Chlors:

$C_{44}H_{27}ClO_{24}$ und $\dot{Na} = C_{32}H_{10}O_8$, $C_{12}H_{12}O_{12}$, NaCl und $5\dot{H}$.

$C_{44}H_{27}ClO_{24}$ und $\dot{Na} = C_{32}H_{11}O_9$, $C_{12}H_{12}O_{12}$, NaCl und $4\dot{H}$.

Obwohl die erste Formel am besten mit den Resultaten der Analyse übereinstimmt, erscheint es doch unwahrscheinlich, dass Chlorrubian durch ein so kräftiges Agens wie Aetznatron nicht wenigstens im Anfang auf dieselbe Weise wie durch starke Säuren zersetzt werden sollte. Andererseits müsste dann freilich Chlorrubiadin durch Aetzkalien in denselben Körper zersetzt werden, wie Chlorrubian, was nicht der Fall ist; denn Chlorrubiadin löst sich in Aetznatron mit Purpurfarbe und aus der

schenden Lösung scheiden sich allmählich röthlich braune locken aus, die in siedender Salzsäure orangefarbig und ach dem Auswaschen und Trocknen unlöslich in kochenem Alkohol sind, der aus dem Chlorrubian gebildeten Verindung zwar ähneln, sich von dieser aber durch einen edeutenden Chlorgehalt unterscheiden, sie enthalten nämich in 100 Th.

C	65,12
H	3,26
Cl	9,39

Wenn man daher der durch Alkali aus dem Chlorubian gebildeten Verbindung die Formel mit 44 Aeq. Kohlenstoff ertheilt, so würde der geeignetste Name für sie *Oxyrubian* sein.

Wird zu dem noch rothen Filtrat vom Oxyrubian Schwefelsäure gefügt, so fällt ein gelblich brauner flockiger Niederschlag zu Boden. Aus diesem zieht siedender Alkohol einen Theil aus und lässt eine dunkelbraune, getrocknet schwarze Substanz zurück. Wahrscheinlich ist dies Gemenge ein Zersetzungsprodukt des Zuckers, da es Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem früher aus Rubian erhaltenen Stoff (s. dies. Journ. LIX, 457) gemein hat. Es enthielt nämlich in 100 Th. 67,56 p. C. C. 4,10 p. C. H und 28,34 p. C. O. In dem Filtrat davon bringt Bleizucker einen braunen Niederschlag hervor, welcher nach dem Auswaschen mit Alkohol und Kochen mit Salzsäure braune Flocken giebt und diese treten an kalten Alkohol eine dem Rubiretin ähnliche und wahrscheinlich damit identische Substanz ab, während ein braunes Pulver von den Eigenschaften und der Zusammensetzung des Verantins zurückbleibt; letzteres aus alkoholischer Ammoniaklösung durch Essigsäure wieder gefällt, enthielt nämlich in 100 Th. 54,80 C. und 4,30 H.

Das gelbe Filtrat vom Bleiniederschlag giebt mit Wasser eine gelbe Fällung, die sich bis auf wenige braune Flocken n kochendem Alkohol löst. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt eine gelbe unkrystallinische, chlorfreie Substanz zurück, welche unreines Rubiadin zu sein scheint, wenigstens stimmte die Zusammensetzung derselben nahezu mit

der des letzteren überein, in 100 Th. wurden gefunden 68,86 C. u. 5,40 H.

Die Entstehung sowohl dieser Substanz, als des Verantins und Rubiretins aus dem Chlorrubian findet keine genügende Erklärung.

Die schwefelsaure Flüssigkeit, aus welcher die vier letztgenannten Stoffe ausgefällt sind, giebt nach Absättigung mit kohlensaurem Bleioxyd und Verdampfen des Filtrats einen Salzrückstand, aus welchem unter Hinterlassung von schwefelsaurem Natron kochender Alkohol Chlornatrium und einen braunen Zuckersyrup auszieht.

Einwirkung des Chlors auf Chlorrubian.

Wenn fein zerriebenes und mit Wasser übergossenes Chlorrubian mit Chlor behandelt wird, bis der Raum über der Flüssigkeit mit dem Gas gefüllt ist, so wird letzteres in dem verkorkten Gefäss allmählich absorbirt und das Chlorrubian erscheint völlig farblos. Umschütteln beschleunigt die Einwirkung, Sonnenlicht nicht. Das weisse Pulver ist *Ueberchlorrubian*. Nach dem Auswaschen mit Wasser krystallisirt man es aus kochendem Alkohol und erhält es in farblosen durchsichtigen vierseitigen Tafeln, die prächtig irisiren. Sollte es nicht ganz farblos sein, so wird es dies durch Behandeln mit Thierkohle. Man kann es auch direct durch fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf Rubian erhalten, aber dann wird es nicht so rein als aus dem Chlorrubian.

Das Ueberchlorrubian kann bei vorsichtigem Erhitzen vollständig in Gestalt glimmerartiger Schuppen sublimirt werden, auf Platinblech schmilzt es zu einer braunen Masse und verbrennt mit russender grüngesäumter Flamme, nur wenig kohligen Rückstand lassend. Plötzlich in eine rothglühende Röhre geworfen, zersetzt es sich mit einer Art Explosion, giebt saure Dämpfe und wenig oder kein krystallinisches Sublimat. In Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löslich, die letztere Lösung röthet nicht Lackmuspapier. Erwärmte Schwefelsäure löst es und färbt sich beim Kochen schwach braun, während sich die kalten Theile des Gefässes mit einem krystallinischen Anflug

wahrscheinlich der Substanz selbst) belegen. Kochende Salpetersäure von 1,37 spec. Gew. wirkt nicht darauf, solche von 1,52 spec. Gew. löst es ohne Zersetzung, denn Wasser fällt die Substanz krystallinisch wieder heraus und die Flüssigkeit reagirt nicht auf Silbersalz. In Ammoniak und stärker selbst kochender Natronlauge ist das Ueberchlorrubian ganz unlöslich, dagegen leicht löslich in siedendem Schwefelammonium. Setzt man zu dieser Lösung Salpetersäure, so erzeugt Silbersalz reichlichen Niederschlag. Die alkoholischen Lösungen von Bleizucker und Ueberchlorrubian trüben sich nicht, wenn man sie vermischt.

Die Analysen, bei denen der Chlorgehalt, wie bei allen bisher erwähnten chlorhaltigen Verbindungen, durch Glühen mit Kalkerde ermittelt wurde, gaben für das Ueberchlorrubian die Zusammensetzung $C_{44}H_9Cl_9O_{15}$, in 100 Th.

			Berechnet.
C	37,11	36,98	37,09
H	1,37	1,65	1,26
Cl	44,16	44,64	44,77
O	—		16,88

Seine Bildung findet demnach so statt $C_{44}H_{27}ClO_{24} + 17\,Cl = C_{44}H_9Cl_9O_{15} + 9\,\dot{H}$ u. 9 HCl.

Es ist auffallend, dass die 9 Aeq. Chlor im Ueberchlorrubian fester gebunden sind, als das 1 Aeq. Chlor im Chlorrubian, aus welchem das Chlor durch Alkali leicht eliminirt wird.

Aus den bisher mitgetheilten Versuchen ergiebt sich, dass das Chlorrubian ein Zuckerpaarling ist, der sich ganz analog dem Chlorsalicin Piria's verhält. Obwohl genau genommen das Chlorrubian nicht ein Substitutionsprodukt des Rubians ist, besitzt es doch vom letztern mehre Eigenschaften, z. B. die, durch Alkalien andere Zersetzungsprodukte zu liefern als mit Säuren. In den früher angeführten Zerlegungsprocessen wird Rubian auf drei verschiedene Arten zersetzt, als wenn es eine Verbindung oder ein Gemenge dreier verschiedener Körper wäre, durch Chlor aber giebt es nur eine Reihe Produkte. Gegen letzteres verhält es

sich nur wie ein einfacher Zuckerpaarling, indem es in Zucker und einen gechlorten Körper zerfällt, und dieser letztere spaltet sich durch Säuren wieder in Zucker und eine zweite chlorhaltige Substanz. Diese Reihe der entstandenen Zersetzungsprodukte entspricht genau einer der drei Reihen der andern Zersetzungsweise, während die bei den zwei andern Zersetzungen auftretenden Produkte hier nicht einmal in der Form von Substitutionsprodukten nachzuweisen sind.

XXIV.

Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur.

Bei der Prüfung der Angabe von Berzelius, dass sich bei Zersetzung des salpetrigsauren Aethyloxyds mit Wasser, Kalkwasser oder Eisenvitriol, Stickoxyd, Aepfelsäure und Zuckersäure bilden sollen, hat Dr. H. Debus (Philos. Magaz. XII, No, 80 p. 361) dies nicht bestätigt gefunden. Mit der reinen Aetherart erhielt er durch Kalkwasser reichliche Mengen salpetrigsauren Kalk und Spuren ameisensauren Kalks, durch reines Wasser viel Stickoxyd, Salpetersäure und ein wenig Ameisensäure, wie es schien. Aehnliche Produkte bildeten sich bei der Einwirkung des Eisenvitriols auf die Aetherart, aber nie war Aepfel- oder Zuckersäure bemerklich. Die Entstehung der erwähnten Stoffe ist leicht erklärlich, wenn man annimmt, dass sich zuerst salpetrige Säure und Alkohol bilden und letzterer darnach weiter zu Ameisen- und Oxalsäure oxydirt wird.

Auch die von Black angegebene Anwesenheit der Zuckersäure in der Mutterlauge von der Bereitung des Salpeteräthers fand der Verf. nicht bestätigt. Dagegen führte die Untersuchung dieser Mutterlauge zu andern interessanten Ergebnissen. Um diese Flüssigkeit darzustellen, wurden in einer engen Flasche von 700 C. C. Inhalt

0 Grm. Alkohol von 0,863 spec. Gew. bei 15°,5 C., 0 Grm. Wasser und 200 Grm. rauchende Salpetersäure rmittelst eines eng ausgezogenen Trichterrohrs so übernander geschichtet, dass das Wasser sich unter dem lkohol und die Salpetersäure unter dem Wasser befand. uf dem Gefäss wurde ein Gasentwickelungsrohr aufgeetzt, welches unter ein wenig Wasser tauchte. Die Temeratur des Zimmers hielt man constant auf 20° C. Nach —8 Tagen war die Einwirkung beendigt. Alkohol und Vasser und Wasser und Salpetersäure hatten sich allmählich ermischt, Salpeteräther war entwichen, die Gasentwickeung im Beginn schwach, steigert sich heftig gegen Ende es Processes. Die Flüssigkeit enthielt dann Essig-Ameisen-)xal-Salpeter-Glykolsäure und eine neue Säure, ferner erschiedene Aetherarten und Aldehyde.

Man verdampft, um das Krystallisiren der zu gewinenden Verbindungen nicht zu erschweren, nicht mehr ls 20—30 Grm. der Flüssigkeit auf einmal im Wasserbade, obei Alkohol, Salpeteräther, Acetaldehyd, Salpeter-Essig-meisensäure und andere flüchtige Substanzen entweichen. m Rückstand bleiben Glykolsäure, Oxalsäure, die neue äure und ein besonderer Aldehyd. Man vermischt denelben mit wenig Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem alk und fällt durch ein gleiches Volum starken Alkohol ıst sämmtliche Kalksalze, während der Aldehyd in Lösung leibt. Die auf Leinwand gesammelten und abgepressten alksalze werden mit Wasser ausgekocht und das Filtrat iebt beim Erkalten zuerst Krystalle des Salzes der neuen äure, *Glykoxylsäure*, wovon beim Verdunsten der Mutterıge noch mehr gewonnen wird Bei weiterem Eindampfen heidet sich ein Doppelsalz von glykoxylsaurem und glykolsaurem Kalk aus und zuletzt wird die nicht mehr krystalsirende Lauge mit Kalkwasser gekocht, der Ueberschuss n Kalk durch Kohlensäure gefällt, und dann liefert sie bis uf den letzten Tropfen Krystalle von glykolsaurem Kalk.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Kalksalze gefällt aren, giebt beim Verdampfen einen dicken braunen Syrup, elcher mit Ausnahme von etwas glykolsaurem Kalk durch bsoluten Alkohol gelöst wird und nach Abdestilliren des

letztern den erwähnten Aldehyd hinterlässt, welcher sich mit Ammoniak, Bleioxyd und zweifach schwefligsaurem Natron verbindet.

Glykoxylsaure Kalkerde, durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt, bildet kleine harte Prismen, die, bis 160—170° C. erhitzt, nichts verlieren, bei 180° gelb werden, Wasser und Kohlensäure abgeben und sich in oxalsauren und glycolsauren Kalk und eine harzähnliche Substanz umwandeln. Auf Platinblech geglüht verbreitet sie den Geruch nach verbranntem Zucker und hinterlässt kohlensauren Kalk. Sie löst sich bei 8° C. in 177 Th. Wasser; die Lösung ist in der Siedhitze beständig, wird durch salpetersaures Silberoxyd, Kupferchlorid und salpetersauren Baryt nicht gefällt, aber durch Bleizucker entsteht ein krystallinischer, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag; ähnlich wirkt Kalkwasser. Hat der Niederschlag jedoch einige Zeit gestanden oder eine höhere Temperatur erlitten, so löst er sich nicht mehr in Essigsäure. Oxalsäure macht Glykoxylsäure frei. Wird das feste Kalksalz mit salpetersaurem Silberoxyd und Ammoniak erhitzt, so überziehen sich des Gefässes Wände mit einem glänzenden Silberüberzug.

Die Analyse gab für das Salz die Zusammensetzung $C_4H_3CaO_8$,

In 100 Th.:				Berechnet. Atomgew.	
C	21,70	21,55	—	$4 \times 6 = 24$	21,64
H	2,80	2,71	—	$3 \times 1 = 3$	2,70
Ca	18,50	18,07	18,03	$1 \times 20 = 20$	18,01
O	—	—	—	$8 \times 8 = 64$	57,65

Die Proben auf Stickstoff mit Kalikalk und Kalium gaben negative Resultate.

Wird eine kalte Lösung von glykoxylsaurem Kalk mit Kalkwasser versetzt und der nach einiger Zeit entstandene Niederschlag nach dem Auswaschen unter Wasser mit Kohlensäure behandelt, so zeigt er sich bestehend aus kohlensaurem und oxalsaurem Kalk und das Filtrat davon enthält glykoxylsaure Kalkerde. In der Flüssigkeit aber, welche von dem durch Kalkwasser bewirkten Niederschlag abgesondert war, befand sich glykolsaurer Kalk.

Durch Kochen mit Kalkwasser zersetzt sich der glykoxylsaure Kalk in glykolsauren und oxalsauren sogleich, in der kalten Lösung erst nach einigen Tagen. Diese Zersetzung geht so von statten $2.C_4H_3CaO_3$ u. $\dot{C}a\dot{H}=2.\dot{C}a\ddot{C}$, u. $C_4H_2CaO_6$ u. $4\dot{H}$, und 100 Th. des glykoxylsauren Kalks liefern dabei 57,6 p. C. oxalsauren. Directe Versuche bestätigten das Postulat der Rechnung, und man konnte sich mittelst dieser Zerlegung zugleich davon überzeugen, dass die langen Nadeln, in denen zuweilen der glykoxylsaure Kalk anschiesst in der That dieses Salz sind, obwohl es ein so abweichendes äusseres Ansehen hat.

Das *Doppelsalz von glykoxylsaurem und glykolsaurem Kalk* bildet ein farbloses krystallinisches Pulver, leichter in heissem als in kaltem Wasser löslich. Die gesättigte warme Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallert, die nach einigen Tagen krystallinisch wird. Durch öfteres Umkrystallisiren scheint die Verbindung in $C_4H_3CaO_3$ und $C_4H_2CaO_6$ zersetzt zu werden. Mit salpetersaurem Silber, Kupferchlorid, Bleizucker und Kalkwasser giebt sie dieselben Reactionen wie glykoxylsaurer Kalk. Sie besteht in 100 Th., bei 120° C. getrocknet, aus;

C	21,92	21,49	
H	3,60	3,28	Formel: $2.(C_4H_3CaO_3)+C_4H_2CaO_6+2\dot{H}$
Ca	18,00	71,91	

Im Vacuo verliert das Salz 7,7 p. C., dies entspricht 3 Atomen Wasser auf 1 Atom des bei 220° getrockneten Doppelsalzes.

Da 3 Aeq. glykoxylsaurer Kalk von 1 Aeq. des Doppelsalzes sich nur durch einen Mehrgehalt von 2 Aeq. Wasserstoff unterscheiden, so wurde die obige Analyse durch Ermittelung der Quantität oxalsauren Kalks controlirt, welche das Doppelsalz bei seiner Zersetzung mit Kalkwasser lieferte.

Die *Glykoxylsäure* erhält man im freien Zustand durch Zersetzung ihres Kalksalzes mittelst Oxalsäure und Eindampfen des Filtrats im Vacuo als eine syrupsdicke Masse, die schnell Feuchtigkeit anzieht, die kohlensauren Alkalien zerlegt und Silberoxyd theils löst, theils reducirt. Bei 100°

verliert sie erst Wasser und destillirt allmählich über; über freiem Feuer erhitzt, siedet sie, stösst weisse Dämpfe aus und verflüchtigt sich fast völlig ohne Schwärzung. Fest kann man sie nicht erhalten.

Das *Kalisalz*, durch nicht völlige Absättigung der Säure mit kohlensaurem Kali erhalten, im Vacuo verdunstet bis Alkohol einen reichlichen Niederschlag giebt und hierauf mit dem doppelten Volum starken Alkohols vermischt, scheidet sich als ölige Masse aus, die bald krystallinisch erstarrt, Feuchtigkeit leicht anzieht und nur schwierig in kleinen Prismen krystallisirt zu erhalten ist. Es besteht aus $C_4H_3KO_8$.

Das *Ammoniaksalz*, dargestellt durch Zersetzung des Kalksalzes mit oxalsaurem Ammoniak, bildet beim Verdampfen seiner Lösung eine harte Kruste kleiner Krystalle, die sich allmählich aber reichlich in Wasser, sehr wenig in Alkohol lösen, obgleich Alkohol in der wässerigen Lösung keine Ausscheidung bewirkt. Die concentrirte wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen in eine braune Substanz und Kohlensäure. Auf Platinblech verbrennt das Salz und hinterlässt viel schwerverbrennliche Kohle.

Das *Silbersalz* konnte wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht wohl rein erhalten werden, denn auch die im Dunkeln erhaltenen weissen Krystalle waren mit metallischem Silber verunreinigt. Die Lösung ist neutral.

Es scheint als ob die Glykoxylsäure zwei durch Metalle ersetzbare Atome Wasserstoff enthält. Denn, wie oben erwähnt, nimmt das Kalksalz noch mehr Kalk auf und eine analoge Verbindung bildet Baryterde. Beide zerlegen sich aber schnell und konnten darum nicht analysirt werden.

Ein *Bleisalz* wurde durch doppelte Zersetzung des Kalksalzes mit Bleizucker als krystallinischer Niederschlag, leicht löslich in Essig- und Salpetersäure, erhalten, welcher aus ammoniakalischer Silbersalzlösung beim Erhitzen Silber reducirt und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_4H_2Pb_2O_8$ hatte, in 100 Th.:

		Berechnet.
C	7,6	8,0
H	1,08	0,67
Pb	70,90	69,70

Versuche, weniger als 1 Atom Wasserstoff in 1 Atom der Säure durch Metalle zu ersetzen, gaben kein entscheidendes Resultat.

Die Bildung der Glykoxylsäure lässt sich auf folgende Art erklären: zuerst entsteht aus Alkohol Glykolsäure und Wasser, $C_4H_6O_2$ u. $6O = C_4H_4O_6$ u. $2\dot{H}$; wirken Wasser, Alkohol und Salpetersäure bei nur 16° C. auf einander, so erhält man nichts als glykolsauren Kalk bei der Absättigung; wirken sie aber wochenlang bei 20° C. auf einander, so erhält man mehr glykoxylsauren und weniger glykolsauren Kalk. Es scheint also hernach die Glykolsäure durch weitere Oxydation in Glykoxylsäure überzugehen: $C_4H_4O_6$ u. $O_2 = C_4H_4O_8$. Dabei bildet sich auch stets ein wenig Oxalsäure aus der Glykoxylsäure $C_4H_4O_8$ u. $O_2 = C_4H_2O_8$ u. $2\dot{H}$.

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher Glykoxylsäure durch starke Basen in Wasser, Glykol- und Oxalsäure zerfällt, könnten zu der Muthmassung veranlassen, als wären ihre Salze nur Doppelsalze von Glykol- und Oxalsäure, z. B. das Kalksalz $= \dot{C}a\dot{H}\ddot{C}_2 + C_4H_3CaO_6 + 2\dot{H}$ oder $2\dot{C}a\ddot{C} + C_4H_3HO_6 + 2\dot{H}$. Indessen mochte man aus Wasser-Glykol- und Oxalsäure durch langes Stehen und Erwärmen, oder aus Oxalsäure und glykolsaurem Kalk die Glykoxylsäure darzustellen versuchen, so gelang dieses nicht. Auch spricht dagegen das Verhalten des glykolsauren Ammoniaks, welches mit einer äquivalenten Menge Oxalsäure oder zweifach oxalsaurem Ammoniak gekocht sich durchaus nicht zerlegt, was doch das glykoxylsaure Ammoniak thut.

Der Verf. hat theils wegen der Flüchtigkeit der Glykoxylsäure, theils weil fast überall in ihren Salzen auf 1 Atom Metall nicht mehr als 4 Atome Kohlenstoff enthalten sind die Formel $C_4H_4O_8$ der Formel $C_8H_8O_{16}$ vorgezogen. Aus dem Bleisalz und dem Verhalten des Kalk-

salzes gegen Kalkwasser ergiebt sich, dass die Säure zweibasich ist, also

$$\begin{matrix} C_4H_2O_4 \\ H\ H \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$$

sie ist demnach mit der Ameisensäure isomer und enthält noch einmal so viel Sauerstoff als die Essigsäure.

Die grosse Aehnlichkeit des glykoxylsauren Kalks mit dem weinsauren kann leicht zu Verwechslung beider Anlass geben. Es ist aber auch eine nähere Beziehung zwischen den beiden Säuren vorhanden, denn man kann ihre beiden Radicale als isomer oder polymer ansehen.

Glykoxylsäure $= \begin{matrix} C_4H_2O_4 \\ H\ H \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$ Weinsäure $= \begin{matrix} C_8H_4O_8 \\ H\ H \end{matrix}\Big\}\begin{matrix} O_2 \\ O_2 \end{matrix}$

Diese Beziehung zeigt sich auch in dem Verhalten der Nitroweinsäure, die beim Kochen mit Wasser Tartronsäure bildet, letztere verliert in höherer Temperatur Kohlensäure und Wasser und wandelt sich in Glykolid um, welches seinerseits in siedendem Wasser zu Glykolsäure wird.

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure.}} \text{ u. } O_2 = \underbrace{C_9H_4O_{10}}_{\text{Tartronsäure.}}, 2\ddot{C} \text{ u. } 2\dot{H}.$$

$$C_9H_4O_{10} = \underbrace{C_4H_2O_4}_{\text{Glykolid.}}, 2\ddot{C} \text{ u. } 2\dot{H}.$$

$$C_4H_2O_4 \text{ u. } 2\dot{H} = \underbrace{C_4H_4O_8}_{\text{Glykolsäure.}}$$

$$C_4H_4O_8 \text{ u. } O_2 = \underbrace{C_4H_4O_8}_{\text{Glykoxylsäure.}}$$

Aus der Analogie der Alkohole lässt sich schliessen, dass man eine ganze Reihe Säuren der Formel $C_{2n}H_{2n}O_8$ oder $C_{2n}H_{2n}O_{16}$ zu erwarten hat und wenn diese Homologe der Glykoxylsäure auf dieselbe Art, wie diese, durch Alkalien zersetzt werden, so steht eine Reihe Homologa der

Oxalsäure in Aussicht, die aus Alkoholen abstammen z. B. aus der Propylreihe

$$\underbrace{2.(C_6H_6O_8)}_{\text{Homolog der Glykoxylsäure.}} \text{ u. } 3\dot{K}\dot{H} = \underbrace{C_6H_5KO_6}_{\text{Homolog der Glykolsäure.}}, \underbrace{C_6H_2K_2O_8}_{\text{Homolog der Oxalsäure.}} \text{ u. } 8H.$$

XXV.

Notizen.

1) *Ueber Versilberung, Vergoldung und Platinirung von Glas.*

Das Verfahren Petitjeans (Chem. Gaz. 1856 Nō. 332, p. 318) besteht in der Anwendung der Weinsäure, resp. Citronensäure als Reductionsmittel der edlen Metalle.

Die Silberlösung wird in zweifacher Weise angefertigt; die eine Methode besteht in folgendem: $10^1/_2$ Unzen salpetersauren Silberoxyds werden übergossen mit $6^1/_2$ Unzen Ammoniak, und gelöst in $2^1/_2$ Pinten Wasser, darauf filtrirt und das Filtrat mit $1^1/_6$ Unze Weinsäure, gelöst in $4^2/_3$ Unzen Wasser, versetzt. Nachher fügt man 6 Quart Wasser hinzu, decantirt von dem ausgeschiedenen weinsauren Silberoxyd und digerirt dieses mit 7—8 Quart Wasser längere Zeit. Die Lösung wird mit der ersten vereinigt und beide bilden 15 Quart, die man noch um 2 Quart Wasser vermehrt.

Die zweite Silberlösung wird auf dieselbe Art wie die vorhergehende bereitet, nur mit dem Unterschied, dass in der zweiten die Menge der angewandten Weinsäure doppelt so gross ist. Diese Lösung kann aber füglich nur innerhalb eines Tages gebraucht werden.

Die zu versilbernden Gläser müssen äusserst sorgfältig mit Zinnasche u. s. w. gereinigt sein, werden dann bis 66° C. erwärmt mit der ersten Silberlösung so übergossen, dass eben die Oberfläche bedeckt ist, und hierauf, nachdem der erste dünne Silberüberzug bemerklich ist, mit der zweiten Silberlösung ganz übergossen, so viel die Ober-

fläche davon zurückhalten kann. In 15 — 20 Minuten ist die Silberschicht hinlänglich dick; dann wird mit warmem Wasser nachgewaschen, getrocknet und die versilberte Fläche mit schnell trocknender Oelfarbe überstrichen.

Dieselben Operationen gelten für Vergoldung und Platinirung.

Die Goldlösung besteht aus 2 At. Goldchlorid und 1 At. citronensaurem Ammoniak, d. h. 1 Unze Goldchlorid gelöst, $10^1/_2$ Drachm. Citronensäure in ihrem 4—5fachen Gewicht Wasser gelöst und mit $5^1/_2$ Drachm. Ammoniakflüssigkeit vermischt. Man bereite die Lösung nicht eher, als bis man sie braucht.

Die Platinlösung besteht aus 1 Aeq. Platinchlorid und 1 Aeq. zweifach-weinsauren Natrons. In 1 Quart Wasser löse man 1 Unze Platinchlorid und füge hinzu 13 Drachm. des Natronsalzes, zuvor in dem 8—9fachen Gewicht Wasser gelöst.

---

2) *Zeolitisches Mineral von der Insel Skye.*

Ein Mineral in kleinen leicht zerreiblichen Krystallen, die unter dem Mikroskop als Gruppen von drei oder vier farblosen, fast durchsichtigen Prismen mit Perlmutterglanz erscheinen, war im Aeusseren dem Stilbit ähnlich und trug die Bezeichnung Hypostilbit. Indessen fand J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. XXII, No. 65. Septbr. 1856, pag. 179), dass dasselbe von Beudant's Hypostilbit der Faröer-Inseln und auch vom Stilbit verschieden sei. Spec. Gew. = 2,252. Härte etwas grösser als die des Calcits. Bildet mit starker Salzsäure eine Gallert. Zusammensetzung in 100 Theilen:

$\dddot{S}i$	53,95
$\dddot{A}l$	20,13
$\dot{C}a$	18,86
$\dot{K}$ (Spuren $\dot{N}a$)	0,87
$\dot{H}$	12,42
$\dot{M}g$	Spur
	100,23

Mit Vernachlässigung der geringen Menge Alkali lässt ich daraus die Formel: $2.\dot{C}a\ddot{S}i + 2\ddot{A}l\ddot{S}i_2 + 7\dot{H}$ ableiten. Diesem stilbitähnlichen Mineral, obwohl es ein bestimmtes ndividuum zu sein scheint, hat der Verf. keinen Namen beigelegt, weil es besser sei, zu warten, bis neue Analysen die genauere Classification der ähnlichen Species gestatten.

3) *Analyse des Meteoreisens von Xiquipilco.*

Die erste Notiz über diesen mexicanischen Meteorstein scheint schon 1784 gegeben zu sein und darnach waren Stücken von 5 Unzen bis 50 Pfund zahlreich unter den Indianern verbreitet, die sie nach starken Regengüssen aussuchten. Es existirt eine ziemlich reiche Literatur darüber, die W. S. Clark in einer Monographie über metallische Meteoriten gesammelt hat. Die jüngste Analyse dieses Eisens rührt von Manross her (s. dies. Journ. LVI, p. 185).

Neuerlichst hat W. J. Taylor (Sillim. Amer. Journ. XXII. No. 66, pag. 374) die Analyse wiederholt an einem Stück, welches Herrn W. S. Vaux gehörte, ungefähr 6 Zoll lang und von 3 Zoll Durchmesser, abgerundet an den Ecken, gänzlich mit einer dünnen Lage Eisenoxydhydrat (Limonit) überzogen und 10 Pfund schwer war. Ein Querschnitt dieses Stücks gab beim Aetzen mit starker Salpetersäure die schönsten Widmannstätt'schen Figuren. Auf der Oberfläche kreuzen sich Streifen von $^1/_{16}$—$^1/_{10}$ Zoll Breite, die Querschnitte verschiedener Ebenen sind. Längs dieser Streifen beobachtet man dünne Blättchen von Schreibersit.

An der einen Seite des breiten Stücks fand sich eine Kugel von Pyrrhotin (Magnetkies oder FeS), die zum Theil zersetzt war und beim Auflösen in Salzsäure dünne Blättchen von Schreibersit und Chromeisen ausschied. Der unveränderte Theil des Pyrrhotins hatte 4,822 spec. Gew. und bestand in Salpetersäure gelöst aus:

S	33,76	p. C.
Fe	57,95	
Ni	6,70	
Co	0,56	
Si	0,05	
P	0,25	
	99,27	

Das Verhältniss des Schwefels zu den Metallen ist = 2,102 : 2,301 und entspricht demnach der Formel des Pyrrhotins, wenn man diese = FeS nimmt.

Bei der Behandlung des Meteoreisens mit Salzsäure trübte das dabei entweichende Gas eine ammoniakalische Kupferchloridlösung durchaus nicht.

Der Angabe Wöhler's entgegen zeigte sich das Eisen activ bei wiederholten Versuchen.

Die Lösung in Salzsäure gab mit Schwefelwasserstoff einen unbedeutenden Niederschlag von Kupfer und Zinn. Der Phosphor wurde durch Oxydation eines Theils mit Salpetersäure und Schmelzen des Produkts mit Soda ermittelt.

No. 1. war in Salzsäure, No. 2. in Salpetersäure gelöst. Zusammensetzung in 100 Theilen:

	1.		2.
Fe	90,72		90,37
Ni	8,49		7,79
Co	0,44	Unlösliches	1,91
Schreibersit, Chromeisen	0,36		100,07
Si	0,25		
P	0,18		
	100,46		

4) Verbessertes Verfahren bei Gewinnung von Gussstahl.

Um die bedeutenden Kosten zu vermeiden, welche aus der Verarbeitung des Roheisens zu Stahl erwachsen, indem man dasselbe erst zu Stabeisen machen, dann dieses cementiren muss, hat Uchatius (*Chem. Gaz.* No. 334, p. 358) vorgeschlagen, Stahl direct durch einen einzigen Schmelzprocess zu erreichen. Man verwandelt gutes graues Roheisen zuerst durch Schmelzen und Ausfliessenlassen in kaltes Wasser in granulirtes weisses Eisen und schmilzt dann die Granula mit 20 p. C. gepulvertem und geröstetem Spatheisenstein und 4 p. C. feuerfestem Thon in den bekannten Tiegeln, die zum Gussstahlschmelzen dienen. Zufolge dieser Operation wird das Roheisen durch den Sauerstoff des Spatheisensteins theilweise entkohlt und das Produkt — der Stahl — bei der steigenden Temperatur

geschmolzen, das metallische Produkt entzieht sich also schliesslich den überschüssig beigemengten nicht metallischen Substanzen und bedarf nicht noch einer besonderen Verarbeitung in der Hitze. Der Spatheisenstein, soweit er Sauerstoff abgab, lieferte metallisches Eisen, welches sich zu der Masse des Kohleeisens addirt.

Die grössere oder geringere Entkohlung des Eisens und demnach die Beschaffenheit des erzeugten Stahls hängt natürlich von der Feinheit des angewendeten Roheisens und der Grösse der Granula ab. Je feiner das Eisen granulirt ist, um so weicher wird der Stahl; die weicheren Sorten schweissbaren Gussstahls erhält man durch Zusatz feingeschnittenen guten Eisenblechs und die härteren durch Zusatz von verschiedenen Proportionen Kohle zu der vorgenannten Mischung.

---

5) *Verfertigung von Stabeisen und Stahl ohne Brennmaterial.*

Die viel verheissende Methode Bessemer's, welche zuerst der Versammlung britischer Naturforscher in Cheltenham mitgetheilt wurde (*Chem. Gaz.* No. 333, p. 336), besteht in der Benutzung der Wärme, die geschmolzenes Roheisen im Hohofen besitzt, um einen Oxydationsprocess der Kohle, des Siliciums etc. einzuleiten, der sich durch die alsdann gebildete Verbrennungswärme fortsetzt bis zu dem Punkte, welchen man als Grenze betrachten will, nämlich zur Bildung von Stahl oder von Stabeisen.

Das Verfahren besteht in Folgendem: Ganz nahe beim Hohofen befindet sich ein 5 F. hohes Gefäss von 3 F. Durchmesser, ähnlich einem Cupoloofen, welches durch ein möglichst kurzes Eingussrohr die aus dem Hohofen abgestochene Eisenmasse aufnimmt und damit diese glühend bleibe, beim ersten Beginn selbst zuvor zu starker Glühhitze aufgewärmt ist. Durch den Boden dieses Gefässes ragen mehre Düsen, welchen ein Gebläse kalte Luft von starker Pressung (8—10 Pfund auf den Q.-Zoll) zuführt. Das Gebläse wirkt gleichzeitig mit dem Abstechen aus dem Hohofen und die durch Oxydation erzeugte Tempe-

ratur hebt sich schnell bis zur stärksten Weissgluth, die Kieselsäure schmilzt mit den Basen sofort zusammen und die entstandene Schlacke und alle andern nicht metallischen Substanzen werden durch das heftige Aufwallen der durch die flüssige Masse brechenden Luftarten auf die Oberfläche gebracht.

Je nach der Zeitdauer des Luftzublasens entsteht natürlich ein anderes Produkt vom harten zum weichen Stahl abwärts (im Kohlegehalt) bis zu dem Stabeisen. Am vortheilhaftesten lässt sich ein Eisen erzeugen, welches die Mitte hält zwischen gewöhnlichem Gussstahl und dem weichen hämmerbaren Eisen.

6) *Vorkommen von gediegenem Blei und Bleioxyd.*

Die bisherigen Zweifel über das Vorkommen des gediegenen Bleis und des Bleioxyds als Mineralien sind zufolge einiger von G. A. Stein aus Mexico mitgebrachter Exemplare beseitigt. Wöhler theilt mit (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 127), dass nach Stein's Angabe beide Substanzen auf der Grube San Guillermo unweit Perote (Vera Cruz) in Gängen vorkommen, die keine Spuren einer Einwirkung von Feuer erkennen lassen.

Das gediegene Blei findet sich parthieenweis in Platten in einem feinblättrigen Bleiglanz und besitzt alle Eigenschaften des reinen Bleis. Der Bleiglanz enthält 7,7 p. C. FeS und 4—6 Loth Silber im Centner.

Das Bleioxyd besteht aus schweren feinschuppigen, schimmernden Massen von braunröthlicher, graulicher oder hellgelber Farbe, 7,98—7,83 spec. Gew. und in 100 Theilen nach einer Analyse des Dr. Pugh aus:

Bleioxyd	92,91	92,40
Eisenoxyd	5,57	4,85
Kohlensäure	1,38	1,38
Kieselerde	Spur	0,14
Schwefel u. Verlust	0,14	1,23

XXVI.

Untersuchungen über Tantal.

Von

R. Hermann.

Atomgewicht des Tantals.

Kürzlich hat H. Rose Untersuchungen über die Zusammensetzung des Tantalchlorids und der Tantalsäure, so wie über das Atomgewicht des Tantals bekannt gemacht. Es freut mich, dass die Resultate dieser Untersuchungen genau mit denen übereinstimmen, die ich über dieselben Gegenstände in dies. Journ. Bd. LXV, pag. 81 mitgetheilt habe. Da aber H. Rose meine Untersuchungen nicht zu kennen scheint, indem er dieselben nicht erwähnt, so erlaube ich mir hiermit unsere Angaben nachträglich zu vergleichen. Es enthielten nämlich:

Tantalchlorid:

	Nach H. Rose.	Nach meinen Versuchen.
Tantal	49,25	49,34
Chlor	50,75	50,66
	100,00	100,00

Tantalsäure:

	Nach H. Rose.	Nach meinen Versuchen.
Tantal	81,14	81,17
Sauerstoff	18,86	18,83
	100,00	100,00

Das Atomgewicht des Tantals fand H. Rose, bei der Annahme, dass die Tantalsäure 2 At. Sauerstoff und 1 At. Metall enthalte, zu 860,26. Nimmt man dagegen an, wie mir dies wahrscheinlicher ist, dass die Tantalsäure aus 3 At. Sauerstoff und 2 At. Metall bestehe, so würde das Atomgewicht des Tantals, nach H. Rose's Versuchen, 645,19 betragen.

Ich erhielt als Atomgewicht des Tantals früher folgende Zahlen:

Aus dem Natronsalze	645,67
Aus dem Chloride	647,50

Seitdem habe ich noch einige Natronsalze und das Kalisalz untersucht und folgende Zahlen als Atomgewicht der Tantalsäure und des Tantals gefunden:

$\dot{N}a\ddot{\ddot{T}}a$	gab a) 19,72 p. C.	Natron.	Atomgew. von $\ddot{\ddot{T}}a$	= 1591,3.
			Atomgew. von Ta	= 645,67.
„ „	„ b) 19,75 „	„	Atomgew. von $\ddot{\ddot{T}}a$	= 1588,3.
			Atomgew. von Ta	= 644,15.
$\dot{N}a_7\ddot{\ddot{T}}a_8$	„ 17,72 „	„	Atomgew. von $\ddot{\ddot{T}}a$	= 1588,2.
			Atomgew. von Ta	= 644,20.
$\dot{K}_3\ddot{\ddot{T}}a_4$	„ 21,67 „	Kali.	Atomgew. von $\ddot{\ddot{T}}a$	= 1596,3.
			Atomgew. von Ta	= 648,15.
Ta_2Cl_3	„ 50,66 „	Chlor.	Atomgew. von $\ddot{\ddot{T}}a$	= 1595,0.
			Atomgew. von Ta	= 647,50.

Als Mittel dieser Versuche würde das Atomgewicht des Tantals 645,93 betragen. Lässt man die Brüche unberücksichtigt, so kann man als übereinstimmendes Resultat der Versuche von H. Rose und mir die Zahl 645 als Atomgewicht des Tantals betrachten.

Schwefeltantal.

Darstellung. Durch Leiten von Dämpfen von Schwefelkohlenstoff über glühende Tantalsäure, so lange sich Gas entwickelt. Schwarzgraues, abfärbendes Pulver.

Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich das Schwefeltantal, brennt mit blauer Flamme und oxydirt sich zu Tantalsäure.

Es schien mir von Interesse zu sein, zu untersuchen, ob die durch Rösten des Schwefeltantals entstehende Säure mit der aus dem Tantalite abgeschiedenen übereinstimme. Es wurden demnach mit beiden Säuren Natronsalze dargestellt und dieselben untersucht. Diese Natronsalze hatten genau dieselbe äussere Beschaffenheit und dieselbe Zusammensetzung. Die aus Schwefeltantal dargestellte Säure gab nämlich ein in perlmutterglänzenden Blättern krystallisirtes Salz, welches in wasserfreiem Zustande 19,75 p. C. Natron enthielt. Mit der Säure des Tantalits hatte ich früher Salze bekommen, die 19,72 und 19,88 p. C. Natron enthielten.

100 Theile Schwefeltantal gaben 90,00 Tantalsäure. se enthalten 73,02 Tantal. Das Schwefeltantal bestand nach aus $\dot{Ta}_3\dddot{Ta}$. Dieses giebt nämlich:

		Berechn.	Gefund.
5Ta	3225,0	72,81	73,02
6S	1204,5	27,19	26,98
$\dot{Ta}_3\dddot{Ta}$	4429,5	100,0	100,00

Ein ganz ähnliches Resultat erhielt früher Berzelius. Derselbe fand nämlich, dass 100 Schwefeltantal nach dem Glühen an der Luft 89,60 und 89,74, im Mittel also 89,67 Theile Tantalsäure bildeten. Diese enthalten 72,76 Theile Tantal. Das Schwefeltantal würde demnach, nach Berzelius' Versuchen, bestehen aus:

Tantal	72,76
Schwefel	27,24
	100,00

Diese Zusammensetzung führt also zu derselben Formel. Bei wiederholtem starken Glühen von $\dot{Ta}_3\dddot{Ta}$ in Dämpfen von Schwefelkohlenstoff verlor dasselbe Schwefel.

100 Theile Schwefeltantal gaben jetzt 93,64 Tantalsäure. Diese enthalten 75,98 Tantal. $\dot{Ta}_3\dddot{Ta}$ hatte sich demnach bei dieser Behandlung in $\dot{Ta}$ umgewandelt, denn dieses besteht aus:

		Berechn.	Gefund.
Ta	645	76,26	75,98
S	200,75	23,74	24,02
$\dot{Ta}$	845,75	100,00	100,00

Braunes Tantaloxyd.

Darstellung. Durch heftiges Glühen von Tantalsäure im Kohlentiegel. Berzelius fand, dass 100 Th. braunes Tantaloxyd durch Glühen an der Luft:

a) 3,50 Theile,
b) 4,20 Theile

Sauerstoff aufnehmen. Das braune Tantaloxyd ist demnach dem Schwefeltantal proportional zusammengesetzt

und besteht aus $\dot{T}a_3\ddot{T}a$. Eine solche Verbindung würde nämlich bestehen aus:

		Berechnet.	Berzelius. a.	b.
5 Ta	3225	84,24	84,01	84,53
6 O	600	15,76	15,99	15,47
$\dot{T}a_3\ddot{T}a$	3825	100,00	100,00	100,00

Graues Tantaloxyd.

Wenn man Tantalsäure in Wasserstoffgas glüht, so nimmt sie eine graue Farbe an. Dabei erleidet sie aber einen kaum merklichen Gewichtsverlust. Dieses graue Oxyd ist demnach offenbar ein Gemenge eines eigenthümlichen grauen Oxyds mit viel unveränderter Tantalsäure.

Graues Oxyd entsteht auch, wenn man Lösungen von Tantalsäure in Säuren, unter Abschluss der Luft, mit Zink in Berührung bringt. Nach der Sättigung der Säuren durch das Zink scheidet sich dieses Oxyd in grauen Flocken aus, die an der Luft schnell wieder weiss werden.

Ebenso nimmt in verdünnter Salzsäure aufgeschwemmtes Hydrat oder A-Sulphat der Tantalsäure durch Zink eine graue Färbung an. H. Rose sagt, dass unter diesen Umständen die Tantalsäure blau gefärbt würde. Da aber die Säure des Tantalits von Kimito 13 p. C. niobige Säure enthält, so dürfte die von H. Rose bemerkte blaue Färbung wohl von dieser Substanz herrühren.

Tantalsäure.

Nach einem wichtigen Versuch von H. Rose nimmt metallisches Tantal beim Glühen an der Luft eine dem Chlore im gelben Tantalchloride proportionale Menge Sauerstoff auf. Ebenso fand ich, dass die durch Rösten von Schwefeltantal dargestellte Säure dieselbe Beschaffenheit hat, wie die aus dem Tantalite abgeschiedene Säure. Es folgt aus diesen Versuchen, dass man immer dieselbe Säure erhält, man mag dieselbe durch Glühen von Tantalmetall, oder durch Rösten von Schwefeltantal, oder durch Zersetzen von gelbem Tantalchloride, oder durch Zerlegung von Tantalit dargestellt haben. Das Tantal bildet demnach, sehr verschieden vom Niobium, nur eine Säure.

Dieselbe ist nach der Formel $\ddot{\dot{T}}a$ zusammengesetzt
ıd besteht demnach aus:

		Berechnet.
2Ta	1290,0	81,14
3O	300,0	18,86
$\ddot{\dot{T}}a$	1590,0	100,00

Tantalchlorid.

Nach 12 Versuchen von H. Rose enthielt das Tantal-
lorid zwischen 48,14 und 51,65 p. C. Chlor. H. Rose
lt übrigens die gefundenen Zahlen nicht alle für gleich
verlässig, sondern bezeichnet zwei Versuche als die
enauesten, die 50,71 und 50,78 p. C. Chlor gaben. Dass
ıter 12 Proben 7 zu wenig Chlor enthielten, deutet darauf
n, dass dieselben, trotz aller Vorsicht, doch noch Aci-
lorid enthielten. Ich schreibe das dem Umstande zu,
ss H. Rose das Chlorid in einem Strom von Chlorgas
blimirte, von dem etwas Acichlorid fortgerissen werden
ırfte. Ich habe diese Sublimation in einem an einem
ıde verschlossenen Glasrohre vorgenommen Dabei ent-
ckelt sich anfänglich stets Salzsäure, die aus dem ange-
genen Wasser entstand. Dieselbe treibt alle atmosphä-
ıche Luft aus dem Glasrohr, worauf ganz reines Chlorid
gelben Tropfen und Krystallen übergeht.

Das Tantalchlorid ist nach der Formel Ta_2Cl_3 zusam-
engesetzt und besteht aus:

			H. Rose.		
		Berechn.	a.	b.	Nach meinen Vers.
2Ta	1290,00	49,24	49,29	49,22	49,34
3Cl	1329,84	50,74	50,71	50,78	50,66
	2619,84	100,00	100,00	100,00	100,00

Tantalfluorid.

Tantal löst sich in Flusssäure unter Entwicklung von
asserstoffgas auf. Ebenso löst sich Hydrat der Tantal-
ure augenblicklich in dieser Säure auf. Werden diese
ösungen eingedampft und wird der Rückstand erhitzt, so
rflüchtigt sich nach H. Rose viel Tantalfluorid.

Lösungen von Tantalfluorid können mit Goldchlorid gekocht werden, ohne dass sich Gold abscheidet. Dies beweist, dass die Tantalsäure keine Neigung hat, eine höhere Oxydationsstufe zu bilden.

Schwefelsaures Kali schlägt aus Lösungen von Tantalfluorid keine schwefelsaure Tantalsäure nieder.

Erst beim Erhitzen wird das Tantalfluorid durch Schwefelsäure unter Entwicklung von Flusssäure zerlegt.

Tantalfluorid bildet sich ferner sehr leicht und sogar mit geglühter Tantalsäure und mit Tantalit, wenn man letztere im geschlämmten Zustande oder als zartes Pulver mit ihrem gleichen Gewichte Fluornatrium mengt und dieses Pulver mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei anrührt. Dabei erhitzt sich das Gemenge von selbst und erstarrt nach einiger Zeit zu einer festen Masse, die sich in warmem Wasser leicht löst. Bei Analysen dürfte es oft erwünscht sein, eine Methode zu besitzen, um Tantalsäure enthaltende Mineralien ohne Anwendung von Wärme auflösen zu können, besonders deshalb, um in diesen Lösungen die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens mit Hülfe von Goldchlorid bestimmen zu können.

Fluortantal-Fluorkalium.

a) Mit geringerem Tantal-Gehalte.

Man versetzt eine Lösung von saurer flusssaurer Tantalsäure in der Wärme so lange mit Kali, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in wasserfreien Schuppen ab. Berzelius.

b) Mit grösserem Tantal Gehalte.

Man setze zu einer Lösung von a, noch ehe sich das Salz abgesetzt hat, noch mehr Flusssäure. Diese nimmt $^1/_3$ des Kali hinweg. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt die Verbindung in feinen und kurzen Nadeln. Berzelius.

Wir besitzen Analysen dieser Verbindungen von Berzelius. Ich vermuthe, dass dieselben auf die Weise ausgeführt wurden, dass abgewogene Mengen der Verbin-

ngen mit saurem schwefelsauren Kali eingedampft rden. Beim Auswaschen der sauren Massen blieb dann hwefelsaure Tantalsäure ungelöst, die nach dem Glühen eine Tantalsäure zurückliess. Da nun aber nach H. Rose beim Erhitzen von Tantalfluorid etwas Tantal verflüchtigt wird, so dürfte derselbe Umstand auch beim Eindampfen von Tantalfluorid mit Schwefelsäure stattfinden. In diesem Falle musste also Berzelius etwas zu wenig Tantalsäure erhalten. Dies spricht sich auch in den Analysen deutlich aus. Diese Verbindungen waren nämlich offenbar:

$$a = KFl + Ta_2Fl_3.$$
$$b = 2KFl + 4Ta_2Fl_3.$$

a) giebt:

		Berechnet.
1K	488,85	18,01
2Ta	1290,00	47,53
4Fl	935,20	34,46
$KFl + Ta_2Fl_3$	2714,05	100,00

Berzelius erhielt aus 100 Theilen des Salzes:

Kali	23,54	K	19,55
Tantalsäure	56,99	Ta	46,26
		Fl	34,19
			100,00

b) giebt:

		Berechnet.
2K	977,70	13,17
6Ta	3870,00	52,16
11Fl	2571,80	34,67
$2KFl + 3Ta_2Fl_3$	7419,50	100,00

Berzelius erhielt aus 100 Theilen b, von dem er annimmt, dass es $^1/_2$ Kali weniger enthalte als a, 63,0 Th. Tantalsäure = 51,11 Tantal. Berzelius erhielt also aus a. 46,26 Tantal statt 47,53 und aus b. 51,11 Tantal statt 52,16.

Wie schon erwähnt, dürften diese Differenzen daher kommen, dass sich beim Eindampfen von Tantalfluorid mit Schwefelsäure etwas Tantal verflüchtigt.

Tantalsäure-Hydrat.

Reines Tantalsäure-Hydrat erhält man durch Kochen von noch feuchtem A-Sulphat der Tantalsäure mit Natron-

Hydrat. Dabei wird der schwefelsauren Tantalsäure die Schwefelsäure vollständig entzogen und dieselbe grösstentheils in Hydrat umgewandelt, während sich nur eine geringe Menge Tantalsäure mit dem Natron verbindet und als tantalsaures Natron löst. Dieses Verhalten des A-Sulphats der Tantalsäure ist besonders deshalb beachtenswerth, weil es ein Mittel an die Hand giebt, um Tantalsäure von den Säuren des Niobiums zu trennen, deren A-Sulphate beim Kochen mit Natronlauge vollständig in Natronsalze umgewandelt werden, die dann durch eine hinreichende Menge von kochendem Wasser von dem ungelöst bleibenden Hydrate der Tantalsäure getrennt werden können.

Das so dargestellte Hydrat der Tantalsäure bildet ein weisses Pulver, das zu weissen Stücken mit erdigem Bruch austrocknet.

100 Theile dieses bei 80° R. getrockneten Hydrats verloren durch Glühen 9,84 Theile Wasser. Es ist demnach nach der Formel $\ddot{T}a_2\dot{H}_3$ zusammengesetzt. Diese Formel giebt nämlich:

		Berechnet.	Gefunden.
$2\ddot{T}a$	3180,00	90,41	90,16
$3\dot{H}$	337,50	9,59	9,84
$\ddot{T}a_2\dot{H}_3$	3517,50	100,00	100,00

Schwefelsaure Tantalsäure.

Geglühte Tantalsäure wird beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali zu einer in der Hitze klaren Salzmasse gelöst, die beim Erkalten trübe wird. Beim Behandeln mit wenig kochendem Wasser wird das überschüssige saure schwefelsaure Kali ausgezogen und ungelöst bleibt eine Verbindung von saurem schwefelsauren Kali mit schwefelsaurer Tantalsäure. Durch fortgesetzte Behandlung mit kochendem Wasser wird auch diese zerlegt. Setzt man das Auswaschen fort, bis das Waschwasser Barytsalze nicht mehr fällt, so bleibt A-Sulphat der Tantalsäure zurück, dem sogar Ammoniak keine Schwefelsäure entzieht.

Das saure Waschwasser enthält keine Spur von gelöster Tantalsäure.

Beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Natron verhält sich die Tantalsäure ähnlich, wie beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali. Es entsteht ebenfalls eine saure Salzmasse, die beim Behandeln mit wenig heissem Wasser eine Verbindung von schwefelsaurem Natron mit schwefelsaurer Tantalsäure ungelöst lässt. Bei fortgesetzter Behandlung mit heissem Wasser wird diese Verbindung zerlegt und ungelöst bleibt A-Sulphat der Tantalsäure. Nur findet bei der Zerlegung der Verbindung der schwefelsauren Tantalsäure mit schwefelsaurem Natron der nicht zu übersehende Umstand statt, dass sich viel Tantalsäure in dem sauren Waschwasser löst.

Schmilzt man tantalsaures Natron mit grösseren Mengen von übersaurem schwefelsauren Kali, Natron oder Ammoniak zusammen, so entstehen klare Salzmassen, die sich vollständig in Wasser lösen. Erhitzt man diese Lösungen bis zum Kochen, so werden sie trübe und die Tantalsäure scheidet sich in Verbindung mit Schwefelsäure als ein aufgequollener, thonerdeähnlicher Niederschlag ab. Dieses ist das C-Sulphat der Tantalsäure. Dasselbe hat die grösste Aehnlichkeit mit den C-Sulphaten der Säuren des Niobiums.

Das bei 80° R. getrocknete A-Sulphat der Tantalsäure war $\dddot{T}a_3\ddot{S} + 8\dot{H}$. Die Verbindung bestand nämlich aus:

		Berechnet.	Gefunden.
$5\dddot{T}a$	7950,0	85,03	85,25
$1\ddot{S}$	500,75	5,35	5,23
$8\dot{H}$	900,00	9,62	9,52
$\dddot{T}a_3\ddot{S}+8\dot{H}$	9350,75	100,00	100,00

Die Analyse dieser Verbindung wurde auf die Weise ausgeführt, dass abgewogene Mengen einer starken Glühhitze ausgesetzt wurden. Dabei wurde das Wasser und Schwefelsäure ausgetrieben. Eine andere Menge wurde mit Natronhydrat geschmolzen, in Wasser gelöst und die Tantalsäure durch Salzsäure und Ammoniak gefällt. Dabei

blieb die Schwefelsäure vollständig in Lösung und konnte durch Barytsalze abgeschieden werden.

Tantalsaures Natron.

Wenn man Tantalsäure mit Natronhydrat zusammenschmilzt, so entsteht eine Salzmasse, die sich in einer hinreichenden Menge kochenden Wassers vollständig löst. Beim Erkalten solcher concentrirter Lösungen bilden sich Krystalle von tantalsaurem Natron. Diese Krystalle erscheinen stets als perlmutterglänzende blättrige Aggregate, die die grösste Aehnlichkeit haben mit den blättrigen Krystallen der Verbindungen der Säuren des Niobiums mit Natron. Nur einmal sah ich nadelförmige Krystalle entstehen, und zwar als sich tantalsaures Natron aus einer sehr concentrirten Lösung schon absetzte, als die Lösung noch warm war. Nach dem Erkalten der Lösung verschwanden die nadelförmigen Krystalle wieder und verwandelten sich in blättrige Aggregate.

Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist, ungeachtet ihres ganz gleichen äussern Ansehens und der Gleichheit der Umstände, unter denen sie entstanden, doch häufig verschieden, sowohl in Betreff ihres Gehaltes an Wasser, als an Natron.

Am häufigsten entstehen:

$$\dot{N}a\ddot{\bar{T}}a + 5\dot{H}.$$
$$\dot{N}a\ddot{\bar{T}}a + 6\dot{H}.$$
$$\dot{N}a\ddot{\bar{T}}a + 7\dot{H}.$$

Einige Mal erhielt ich $\dot{N}a_7\ddot{\bar{T}}a_8 + 36\dot{H}$ und nur einmal $\dot{N}a_2\ddot{\bar{T}}a_3 + 15\dot{H}$.

Gegen Wasser verhalten sich diese Salze ganz ähnlich wie die Natronsalze der Säuren des Niobiums. Sie lösen sich nämlich viel leichter in kochendem Wasser, als in kaltem und krystallisiren daher leicht beim Abkühlen von heiss bereiteten concentrirten Lösungen. Nur muss man, wenn man neutrale Salze erhalten will, darauf sehen, dass in der Lösung ein grosser Ueberschuss von Natronhydrat vorhanden sei.

Beim Erhitzen verlieren diese Salze ihr Wasser, ohne bei zu schmelzen. Nach dem Glühen werden sie ganz löslich in Wasser.

Die Analyse dieser Salze wird am besten auf die Weise ausgeführt, dass man das geglühte Salz fein zerreibt und 5 Gran der wasserfreien Verbindung mit einer Unze reinen schwefelsauren Ammoniaks bei schwachem Feuer so lange schmilzt, bis das tantalsaure Natron vollständig gelöst ist. Die klare saure Salzmasse löse man in Wasser, fälle die Tantalsäure durch Ammoniak und wasche sie gut aus. Nach dem Glühen bleibt reine Tantalsäure, deren Gewicht, verglichen mit dem Gewichte des wasserfreien tantalsauren Natrons, die Menge des Natrons giebt.

Die Zusammensetzung der Natronsalze der Tantalsäure war folgende:

$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a.$

		Berechnet.	Gefunden. a.	b.
$1\ddot{\bar{T}}a$	1590,0	80,27	80,28	80,25
$1\dot{Na}$	390,9	19,73	19,72	19,75
$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a$	1980,9	100,00	100,00	100,00

$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a + 5\dot{H}.$

		Berechn.	Gefunden.
$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a$	1980,90	77,89	77,49
$5\dot{H}$	562,50	22,11	22,51
$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a + 5\dot{H}$	2543,40	100,00	100,00

$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a + 6\dot{H}.$

		Berechn.	Gefunden.
$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a$	1980,90	74,59	75,00
$6\dot{H}$	675,00	25,41	24,90
$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a + 6\dot{H}$	2655,90	100,00	100,00

$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a + 7\dot{H}.$

		Berechn.	Gefunden.
$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a$	1980,90	71,56	71,15
$7\dot{H}$	787,50	28,45	28,85
$\dot{Na}\ddot{\bar{T}}a + 7\dot{H}$	2768,40	100,00	100,00

$\dot{N}a_7\dddot{T}a_8$.

		Berechn.	Gefunden. a.	b.
$8\dddot{T}a$	12720,00	82,30	82,28	82,02
$7\dot{N}a$	2736,30	17,70	17,72	17,98
$\dot{N}a_7\dddot{T}a_8$	15456,30	100,00	100,00	100,00

$\dot{N}a_7\dddot{T}a_8 + 36\dot{H}$.

		Berechn.	Gefunden a.	b.
$\dot{N}a_7\dddot{T}a_8$	15456,30	79,24	79,18	79,11
$36\dot{H}$	4050,00	20,76	20,82	20,89
$\dot{N}a_7\dddot{T}a_8 + 36\dot{H}$	19506,30	100,00	100,00	100,00

$\dot{N}a_2\dddot{T}a_3$.

		Berechn.	Gefunden.
$3\dddot{T}a$	4770,0	85,92	85,70
$2\dot{N}a$	781,8	14,08	14,30
$\dot{N}a_2\dddot{T}a_3$	5551,8	100,00	100,00

$\dot{N}a_2\dddot{T}a_3 + 15\dot{H}$.

		Berechn.	Gefunden.
$\dot{N}a_2\dddot{T}a_3$	5551,8	76,69	76,68
$15\dot{H}$	1687,5	23,31	23,32
$\dot{N}a_2\dddot{T}a_3 + 15\dot{H}$	7239,3	100,00	100,00

Tantalsaures Kali.

Tantalsäure schmilzt mit Kalihydrat zu einer masse, die sich leicht in wenig Wasser löst. Diese kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden. man ihr aber Weingeist zusetzt, so fällt saures tanta Kali als ein weisses Pulver zu Boden. Bei 15° R. get bildet dasselbe weisse Stücke mit erdigem Bruch.

Die Zusammensetzung des sauren tantalsaure entspricht der Formel:

$\dot{K}_3\dddot{T}a_4 + 17\dot{H}$.

Diese Formel giebt:

		Berech.	Gefunden.
$4\ddot{T}a$	6360,00	77,27	78,33
$3\dot{K}$	1766,55	21,43	21,67
$\dot{K}_3\ddot{T}a_4$	8126,55	100,00	100,00

$$\dot{K}_3\ddot{T}a_4 + 17\dot{H}.$$

		Berechn.	Gefunden.
$\dot{K}_3\ddot{T}a_4$	8162,55	80,95	80,56
$17\dot{H}$	1912,50	19,05	19,44
$\dot{K}_3\ddot{T}a_4 + 17\dot{H}$	10039,05	100,00	100,00

Tantalsaurer Baryt.

Berzelius fand, dass wenn man Tantalsäurehydrat mit einer Lösung von salpetersaurem Baryt, der man etwas Ammoniak zugesetzt hatte, digerirte, 71,77 Theile Tantalsäure 28,23 Theile Baryt aufnahmen. Die Verbindung war demnach $\dot{B}a_2\ddot{T}a_3$ und würde bestehen aus:

		Berechn.	Gefunden.
$3\ddot{T}a$	4770,00	81,37	81,77
$2\dot{B}a$	1913,76	28,63	28,23
$\dot{B}a_2\ddot{T}a_3$	6683,76	100,00	100,00

Ueber die Zusammensetzung des Tantalits von Kimito.

Wir besitzen nur zwei gute Analysen des finnischen Tantalits; die eine von Nordenskiöld, die andere von Berzelius.

Demnach besteht derselbe aus:

	Tantalit von Tamela. Nordenskiöld.	Tantalit von Kimito Berzelius.
Tantalsäure	83,44	83,2
Eisenoxydul	13,75	7,2
Manganoxydul	1,12	7,6
Zinnoxyd	Spuren	0,6
	98,31	98,4

Zu diesen Analysen wäre nur zu bemerken, dass der finnische Tantalit das Eisen nicht blos im Zustande von Oxydul enthält. Ein grosser Theil des Eisens befindet sich in diesem Minerale im Zustande von Oxyd. Schmilzt man das Mineral mit Borax zusammen, löst man das Glas in Salzsäure und kocht man diese Lösung mit Kupfer, alles unter Ausschluss der Einwirkung der atmosphärischen Luft, so wird Kupfer gelöst, dessen Menge einem Gehalte von 8,79 p. C. Eisenoxyd im Tantalite entsprach.

Ich habe jetzt noch versucht, mit einer andern Probe von Tantalit das Eisenoxydul durch Goldchlorid zu bestimmen. Es gelang dies auf die Weise, dass geschlämmtes Tantalitpulver, mit seinem gleichen Gewichte Fluornatrium innig gemengt, mit Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt wurde. Dabei erhitzte sich die Masse von selbst ziemlich stark und erstarrte nach einiger Zeit zu einer festen Masse, die sich in Wasser mit Hinterlassung von etwas unzersetztem Tantalite löst. Man filtrirte diese Lösung in eine Auflösung von Goldchlorid und bestimmte die Menge des auf dem Filter bleibenden unzersetzten Tantalits. Dabei wurde Gold gefällt, dessen Menge einen Gehalt von 3,33 p. C. Eisenoxydul im Tantalite anzeigte.

Noch war zu untersuchen, ob der Tantalit nicht neben Tantalsäure auch noch Säuren des Niobiums enthalte.

Es wurde dies auf die Weise ausgeführt, dass das Sulphat der Säure des Tantalits mit concentrirter Natronlauge gekocht wurde, worauf man der Flüssigkeit eine hinreichende Menge kochenden Wassers zusetzte, um die gebildeten Natronsalze vollständig zu lösen. Dabei blieben bei der ersten Behandlung 100,3 Theile Tantalsäure ungelöst und 33,3 Theile wurden gelöst. Letztere 33,3 Theile wurden wieder mit saurem schwefelsauren Kali umgeschmolzen und die A-Sulphate wieder mit Natronlauge und Wasser gekocht. Jetzt blieben 15,6 Theile ungelöst und 17,7 Theile wurden gelöst. Die bei dieser zweiten Behandlung gelöste Säure verhielt sich jetzt wie niobige Säure. Ihr A-Sulphat löst sich bei einer dritten Behandlung fast vollständig beim Kochen mit Natronhydrat und

Wasser. Diese Lösung krystallisirte in blättrigen Aggregaten, die im wasserfreien Zustande 19,65 p. C. Natron enthielten. Mit Kaliumeisencyanür und Salzsäure gab die Lösung des Natronsalzes eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus der sich braune Flocken absetzten. Mit Phosphorsalz gab die Säure ein braunes Glas. Die Lösung der Säure in Salzsäure wurde durch Zink braun gefärbt, worauf sich braune Flocken von Nioboxyd absetzten. Das spec. Gew. der geglühten Säure betrug 5,5.

Die Säure des Tantalits von Kimito bestand demnach nach diesen Versuchen aus:

Tantalsäure	87,7
Niobige Säure	13,3
	100,0

Als Resultat meiner Analyse des Tantalits von Kimito erhielt ich:

		Sauerstoff.		Angenommen.
Tantalsäure	73,07	13,78	15,86	15
Niobige Säure	11,02	2,08		
Eisenoxyd	10,08	3,02	3,02	3
Eisenoxydul	3,33	0,74	1,03	1
Manganoxydul	1,32	0,29		
Zinnoxyd	0,70			
	99,70			

Diese Analyse giebt für den Tantalit von Kimito die Formel:

$$\dot{R}\begin{cases}\ddot{T}a_2\\ \ddot{N}b_2\end{cases} + \ddot{R}\ddot{T}a_3$$

XXVII.

Atomgewichtsbestimmung des Lithiums.

Da seit der Kenntniss der Darstellung eines reinen, von Natron und Kali freien Lithions erst zwei Atomgewichtsbestimmungen des Metalles vorgenommen waren, die Anspruch auf Genauigkeit machen konnten, nämlich die Berzelius' und Hagen's, und da Beide dasselbe Salz und dieselbe Methode gewählt hatten, so hielt es J. W. Mallet (Sillim. Amer. Journ. XXII. No. 66, p. 349) für wünschenswerth, vermittelst einer andern Methode wieder einmal das Atomgewicht des Lithiums zu ermitteln und er wählte dazu das Chlorlithium. Um dieses Salz zu gewinnen, wurde krystallisirter Spodumen aus dem Granit von Goshen, Mass., nach Smith's Methode mit Aetzkalk und Salmiak stark geglüht, die zusammengesinterte Masse gepulvert, mit Schwefelsäure behandelt und das Filtrat nach angemessener Concentration mit Chlorbaryum gefällt. Die vom $\dot{Ba}\ddot{S}$ getrennte Flüssigkeit dampfte man Behufs Abscheidung der gelösten Kieselsäure zur Trockne, löste wieder auf, fällte mit Ammoniak, Schwefelammonium und kohlensaurem Ammoniak, dampfte das Filtrat zur Trockne und glühte zur Entfernung aller Ammoniaksalze. Aus dem wieder aufgelösten Rückstande wurde durch etwas Kalkmilch die Magnesia entfernt, der überschüssige Kalk aber durch oxalsaures Ammoniak und nun enthielt die Lösung nur Alkali-Chloride neben oxalsaurem Ammoniak, wovon letzteres durch Eindampfen und Glühen weggeschafft wurde. Der trockne, mit ein wenig Wasser bis 100° wieder erhitzte Rückstand wurde mit einem Gemisch aus gleichen Volumen Aether und Alkohol geschüttelt, von der decantirten Lösung das Lösungsmittel abdestillirt, der hierbei erhaltene Rückstand noch einmal eben so behandelt und diese Operation ein drittes Mal wiederholt. Schliesslich schmolz man das resultirende Chlorlithium, goss es auf ein Platinblech und brachte es warm in ein gut verschlossenes Gefäss.

Das Salz war farblos und klar und diente zur Analyse. Es ist jedoch zu bemerken, dass das Schmelzen im unbedeckten Tiegel dasselbe alkalisch macht, dass man aber dasselbe unter Zusatz von etwas Salmiak unzersetzt schmelzen kann, wenn man die Hitze nicht zu sehr steigert und nach Verflüchtigung des Salmiaks unterbricht. Trotz der starken Deliquescenz liess es sich doch ohne Wasseranziehung abwägen, indem man es in einem dicht schliessenden Platintiegel bis nahe zum Schmelzpunkt erhitzte, über Schwefelsäure erkalten liess und dieses Verfahren mehrals wiederholte, wobei nach jedesmaligem Abkühlen die Gewichtsübereinstimmung mit den frühern Wägungen geprüft wurde. Die abgewogene Menge wurde in Wasser gelöst mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss versetzt und erwärmt, das Chlorsilber mit sehr verdünnter Salpetersäure und zuletzt mit Wasser ausgewaschen, in einem Porzellantiegel geschmolzen und auf dessen Deckel das Filter verbrannt, mit Salpeter- und Salzsäure befeuchtet und geglüht. Man erhielt aus:

7,1885 Grm. LiCl 24,3086 Grm. AgCl (I) *)
8,5947 „ „ 29,0621 „ „ (II)

Hieraus ergiebt sich das Atomgewicht des Li für

(I) = 86,93
(II) = 86,96 (O = 100)

Um sich der Abwesenheit des Natron zu vergewissern wurde etwas des Chlorlithiums durch kohlensaures Ammoniak gefällt, das $\dot{L}i\ddot{C}$ in LiCl verwandelt und eine gewogene Menge dieses Chlorlithiums (3,9942 Grm.) mit 10,1278 Grm. in Salpetersäure gelösten reinen Silbers gefällt. Diese Menge Silber würde nur zur Fällung des Chlors ausgereicht haben, wenn das Atomgewicht des Li = 89 wäre. Bei Zusatz einer titrirten Silberlösung von 0,001 Grm. Silber in je 1 C. C. erforderte die klare Lösung über dem AgCl noch 24,4 C. C. und es waren also 10,1702 Grm. Silber verbraucht. Daraus berechnet sich das Atomgew. des Lithiums = 86,78. Das Mittel aus den drei Bestimmun-

*) Atomgewicht des Cl = 443,28, Ag = 1349,66.

gen des Chlorlithiums ergiebt also das Atomgew. Li = 86,89, oder (H = 1) = 6,95.

Diese Zahl ist höher als die von Berzelius und Hagen gefundene, aber sie verdient sicherlich nicht weniger Vertrauen, da bekanntlich der bei Fällungen erhaltene schwefelsaure Baryt schwieriger durch Auswaschen rein zu erlangen ist als das Chlorsilber und bei etwaigem Rückhalt von etwas des fällenden Barytsalzes nothwendig das Atomgewicht des Lithiums herabdrücken musste.

XXVIII.

Fünf neue Mineralspecies.

Von

Ch. U. Shepard.

(Sill. Amer. Journ. XXII, No. 64 p. 96.)

1. *Xanthitan.* Vorkommen: in ganzen Krystallen v der Gestalt des Sphens und pulverförmig. Gelblich we wie einige Varietäten des Schwefels oder Zersetzungsp dukte des Gelbbleierzes. Glanz gemeiniglich schwach, b weilen jedoch stark und harzähnlich. Brüchig. Härte = Spec. Gew. = 2,7—3,0. Spaltbarkeit undeutlich. Gi im Glaskolben Wasser, vor dem Löthrohr Reactionen Titansäure. Enthält 12,5 p. C. Wasser, Titansäure u Spuren von Zirkonerde. Fundort: Green-River, Grafsch Henderson, N. E. in verwitterndem Feldspath gleichzei mit Zirkon. Ist wahrscheinlich ein Zersetzungsprodukt Sphens.

2. *Pyromelan* findet sich in granatähnlichen Körnern den Goldwäschen von Grafsch. Mi Donald, N. E. Hä = 6,5. Spec. Gew. = 3,87. Farbe dunkel rothbra selten gelbgefleckt. Durchscheinend. Harzglanz — Ha glasglanz. Die Körner sind unregelmässig und sehr grul

Vor dem Löthrohr unschmelzbar und schwarz werdend — daher der Name — zum Unterschied vom Pyrochlor. Mit den Flussmitteln erhält man Reactionen der Titansäure und des Eisenoxyds. Durch Schwefelsäure nur wenig angreifbar, aber durch Schmelzen mit zweifach schwefelsaurem Kali. Besteht wesentlich aus titansaurer Thonerde und Eisenoxyd mit Spuren von Beryllerde (?) und Kalk, vielleicht auch von Zirkonerde. Scheint äusserst selten zu sein.

Unter dem Namen *Pyroguanitmineralien* sind drei Species von den Mongs-Inseln (12° N. B. 71° W. L.) zu verstehen, welche Capitän Winslow von einer Reise nach Porto Cabello mitgebracht hat Die Inseln bestehen aus Trapp, Tertiärem und Korallenformation und sind mit dem sogenannten versteinerten Guano incrustirt. Dieser ist hart, steinig, frei von Ammoniak und da er durch den Trapp berührt wurde, grösstentheils geschmolzen, er besteht vorwaltend aus zwei Mineralien Pyroklasit und Glaubapatit.*)

3. *Pyroklasit* dicht in breiten nierenförmigen Massen, ähnlich dem Calcedon von Farö oder dem Galmei von Cumberland; undeutlich concentrisch. mit Bänderstructur. Rosenfarbig und an der Oberfläche milchweiss und zerfressen. Glanz schwach harzartig auf frischem Bruch. Brüchig. Undurchsichtig. Härte = 4,0 spec. Gew. = 2,36—2,4.

Im Glasrohr erhitzt decrepitirend und sich schwärzend, giebt er Wasser und einen schwach thierischen Geruch. In der Flamme brennt er sich weiss, phosphorescirt stark und färbt die Flamme gelb mit leichtem Anflug von Grün, schmilzt endlich an den Ecken zu weissem Email und reagirt dann alkalisch auf feuchtes Curcumapapier. Die mit Schwefelsäure befeuchtete geglühte Masse färbt die Löthrohrflamme tiefer grün. Löst sich in Borax zu klarem Glas.

In Salz- und Salpetersäure löst sich das Mineral fast völlig und ohne merkliches Aufbrausen mit dunkler Farbe,

*) Man sehe, wie verschieden die Entstehung dieses verhärteten Guanos andererseits von Dr. Hayes (s. dies. Journ. LXX, 247) zu erklären versucht ist. D. Red.

die Lösung wird durch Ammoniak voluminös weiss gefällt, indem sich $\dot{C}a_3\ddot{\dot{P}}$ ausscheidet.

Beim Glühen im Porzellantiegel entwickelt das Mineral den Geruch nach organischer Materie, aber kein Ammoniak, auch nicht beim Erhitzen mit Kali oder Kalk. Es enthält 80 p. C. phosphorsauren Kalk, 10 p. C. Wasser nebst etwas kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, Glaubersalz und Spuren von Chlornatrium und Fluor.

Oft ist mit dem Mineral das Trappgestein untermischt, welches aber nur wenig Feldspath enthält, dagegen fast ganz in ein grünes Pyroxenmineral zersetzt ist. In unmittelbarer Berührung mit dem Trapp ist das Mineral geschmolzen und eine breccienartige Masse gebildet.

Den Namen hat der Verf. aus der Eigenschaft gebildet, dass das Mineral in der Hitze in Stücke zerspringt.

4. *Glaubapatit.* Kleine tafelförmige Krystalle in traubenförmigen und stalaktitischen Drusen. Blass gelblich-grünlich braun. Durchscheinend. Härte = 3,5 spec. Gew. = 2,6. Auch dicht mit muschligem Bruch, chocoladebraun-schwarz; brüchig.

Giebt im Kolben Wasser und einen Geruch nach organischer Materie. Decrepitirt nicht vor dem Löthrohr, wird aber braun, schmilzt aufbrausend und färbt die Flamme gelb und um die erhitzte Masse grün, schmilzt schliesslich zu einem halbdurchsichtigen Glas. Mit Borax farbloses Glas. Die Analyse ergab als Zusammensetzung in 100 Th.:

Phosphorsauren Kalk	74,00
Schwefelsaures Natron	15,10
Wasser	10,30
Spuren organ. Mat., $\dot{C}a\ddot{S}$ u. NaCl	
	99,40

5. *Epiglaubit.* Vorkommen: kleine Aggregate halbdurchsichtiger glasglänzender Krystalle in Drusen von Glaubapatit. Härte = 2,5 p. C.

Giebt in Kolben reichlich Wasser, löst sich nicht in Wasser, aber in Salzsäure ohne Aufbrausen, schmilzt zu halbdurchsichtigem farblosen Glas und färbt die Flamme

grün. Ist ein wasserreiches Phosphat von Kalk, vielleicht auch magnesia- und natronhaltig. Nähere Untersuchungen fehlen noch wegen der Seltenheit des Minerals.

XXIX.

Zusammensetzung einiger Eisensorten.

Die bisherigen Erfahrungen über die Haltbarkeit gusseiserner Kanonen haben sich bekanntlich für die ausschliessliche Anwendbarkeit des mittelst Holzkohlen im Hohofen erblasenen Eisens ausgesprochen. Es ist aber noch nicht ausgemacht, dass nicht auch gewisse Sorten mit Steinkohlen erblasenen Eisens sollten anwendbar sein, und es kam daher vor allen Dingen darauf an, das zur Beurtheilung dieser Frage nothwendige Material zu sammeln. Man weiss zur Zeit ausserordentlich wenig über die Ursache des Vorzugs, welcher dem Holzkohleneisen gebührt und selbst die chemische Zusammensetzung des guten Geschützeisens ist noch durch wenige Analysen bekannt. Es hat daher F. A. Abel zunächst einen kleinen analytischen Beitrag über die Zusammensetzung einiger bekannten Holzkohleneisenarten geliefert (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX*, 3. Octob. 1856. p. 202), dessen Resultat nachstehende Tabelle enthält:

	Nova Scotia.			Amerika.			Frankreich.	Schlesien.	
	Grau.	Halbirt.	Weiss.	Grau.	Halbirt.	Weiss.	Grau.	Weiss, krystallinisch, sehr deutlich.	Weiss, krystallin., weniger deutlich.
Eisen	95,20	95,35	95,25	94,78	96,35	96,55	95,18	93,45	90,75
Kohlenstoff { gebund.	—	1,72	2,96	0,04	1,14	2,79	—	4,94	3,62
Kohlenstoff { Graphit	3,11	1,38	—	3,07	1,50	—	3,40	—	—
Silicium	1,11	0,26	0,21	1,80	0,79	0,32	0,80	0,75	0,25
Schwefel	0,01	0,03	0,02	Spur.	0,01	0,06	0,03	Spur.	Spur.
Phosphor	0,13	0,30	1,53	0,22	0,20	0,17	0,45	0,12	3,26
Mangan	0,25	Spur.	—		Spuren.			5,38	2,00
Kupfer	—	—	—				Spuren von Arsen u. Chrom.	0,24	Spur.
Spec. Gew.	7,120	7,540	7,690	7,159	7,540	7,675	7,000	7,531	7,604

Dies Verfahren, welches zu den analytischen I führte, war kurz folgendes: der Gesammtkohlenstoff v durch Verbrennung des sehr fein gepulverten, mit

2fachen Volum Sand oder Glaspulver und schliesslich mit einem Gemisch von $\dot{P}b\ddot{C}r$ u. $\dot{K}\ddot{C}l$ vermischten Eisens ermittelt. Den Graphit bestimmte man durch Digestion des fein pulverisirten Eisens mit concentrirter Salzsäure, Kochen des Rückstandes mit mässig starker Kalilauge, Waschen, Trocknen und Wägen, endlich Erhitzen in der Muffel und Bestimmung des etwa gebliebenen Unverbrennlichen. Das Silicium ergab sich als Kieselsäure bei der Behandlung mit Salzsäure neben Graphit, letzteren verbrannte man und behandelte den Rückstand mit Kalilauge; blieb hierbei etwas ungelöst, so wurde dies vom Gewicht des Verbrennungsrückstandes abgezogen und der Rest als Kieselsäure angenommen. Der Schwefel wurde an Blei gebunden und als $\dot{P}b\ddot{S}$ gewogen, indem man langsam Salzsäure auf grobe Bruchstücke des Eisens wirken liess und das Gas durch schwach angesäuerte Bleizuckerlösung leitete. Der Phosphor im Eisen wurde durch Königswasser in Phosphorsäure verwandelt und diese, nachdem sie auf die bekannte Art durch essigsaures Ammoniak als Eisenoxydphosphat abgeschieden, durch Schwefelammonium vom Eisenoxyd getrennt und als Magnesiasalz gewogen.

Die beiden Proben aus Schlesien stammten von verschiedenen Erzen her, waren sehr hart und brüchig, das eine mit dem grösseren Mangangehalt von grossblättrigem Bruch und lebhaftem Glanz, das andere dagegen dichter und weniger glänzend.

Das französische Eisen war aus Brauneisensteinen mittelst Holzkohle erblasen auf der Staats-Kanonengiesserei Ruelle. Es war dunkel, weich, feinkörnig und gleichmässig auf dem Bruch, den schwedischen ähnlich.

Nachstehende Tabelle enthält eine Uebersicht von den Analysen einiger Geschütze:

	Belgisches.	Französisches.	Schwedisches.	Russisches.
Eisen	95,61	96,02	95,87	94,36
Kohlenstoff gebunden	0,78	1,03	0,18	0,47
Kohlenstoff Graphit	2,12	1,87	2,62	2,83
Silicium	0,99	0,35	1,19	1,10
Schwefel	0,06	0,03	0,08	0,02
Phosphor	0,29	0,45	0,11	0,37
Mangan	0,15	0,25	Spur.	0,85
Titan und Chrom	Spuren, auch Spuren von As, Zn, Sn u. Cu.			
Spec. Gew.	7,250	7,250	7,050	7,135

Das schwedische Geschützeisen war gleichmässig hellgrau, das russische ein wenig bunt, beide enthielten den Graphit sehr fein vertheilt. Das französische (aus Ruelle) und das belgische (aus Lüttich) waren sich sehr ähnlich, beide halbirt, von kurzem regelmässigem Bruch und feinem dichten Gefüge.

Um in Ruelle die Kanonen anzufertigen, wird Holzkohleneisen eigner Fabrik mit ähnlichem Holzkohleneisen benachbarter Werke, alten französischen Kanonen und verlornen Köpfen früherer Güsse in Flammenöfen mit New-Castler Steinkohle behandelt, bis man ein gleichmässig halbirtes Produkt bekommt.

In der belgischen Staatskanonengiesserei schmilzt man mittelst Coaks heisserblasenes Eisen mit alten Kanonen, verlornen Köpfen und Holzkohlen-Roheisen verschiedener Hüttenwerke unweit Charleroi zusammen und gebraucht dabei einen Semianthrazit aus der Nähe von Lüttich, der 1 p. C. Schwefel und 4,92 p. C. Asche und in dieser 1,6 p. C. Phosphorsäure enthält. Uebrigens verfährt man mit derselben Sorgfalt wie in Ruelle beim Umschmelzen und erzeugt auch bekanntlich ein Produkt von ausgezeichneter Dauerbarkeit.

Endlich giebt der Verf. auch eine Analyse von Krupp angefertigten Gussstahlgeschützes, welches beim ersten Schuss sprang. Dasselbe bestand aus:

Eisen	98,05	
Gebund. Kohlenstoff	1,18	
Silicium	0,33	
Phosphor	0,02	Spec. Gew. = 7,836
Kobalt und Nickel	0,12	
Kupfer	0,30	
Mangan	Spur	

Der Verf. spricht über die Ursachen der Haltbarkeit oder Unhaltbarkeit der Geschütze die unter Technikern und Gelehrten ziemlich allgemein verbreiteten Ansichten aus und schliesst nur daraus, dass nach den jetzt bekannten Raffinirmethoden des Eisens, es in England eben so gut gelingen werde, brauchbare Geschütze zu giessen wie in andern Ländern.

XXX.

Zwei zweckmässige Apparate zum Gebrauche in den Hörsälen der Chemie.

Von

R. Fresenius.

a. Pneumatische Wanne.

Zum Auffangen der in Wasser wenig löslichen Gase in den Vorlesungen bediene ich mich schon seit längeren Jahren einer eigenthümlich construirten pneumatischen Wanne, welche ich bestens empfehlen kann. Dieselbe bietet neben manchen anderen Vorzügen namentlich die dar, dass die Cylinder ohne weitere Halter fest stehen und doch leicht herausgenommen werden können, sowie dass man ohne die mindeste Mühe und ohne den Vortrag irgend unterbrechen zu müssen, einen Cylinder nach dem andern mit dem Gase füllen kann.

a b ist eine Glasglocke, wie sie die Conditoren gebrauchen zum Bedecken grösserer Torten. Ihr Durchmesser beträgt etwa 39, ihre grösste Tiefe 15 Centimeter Dieselbe ruht, wie die Figur zeigt, auf einem ge-

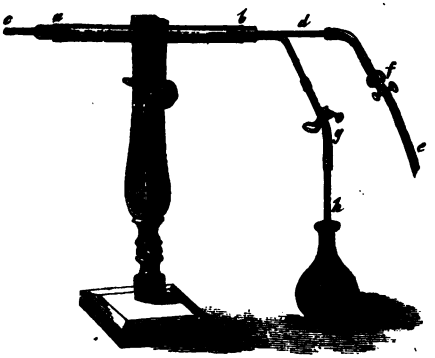
eigneten Holzfusse. Das eigentlich charakteristische ist die Brücke. Sie besteht aus 2 Messingscheiben *c* und *d*, die obere kreisrunde *d* hat einen Durchmesser von 14 Cm., die untern *c* hat vorn gleiche Rundung, hinten aber ist sie so gestaltet, dass sie sich an die Wand der Wanne fest anlegt. Mit der unteren Scheibe durch Schrauben fest verbunden sind zwei Träger *e* (von denen auf der Zeichnung nur der eine zu sehen ist) und zwei Stützen *f*, erstere umfassen oben den Rand der Wanne, letztere stehen auf deren Boden auf. An der unteren Fläche der Scheibe *c*, vorn in der Mitte, ist der Trichter *g* befestigt, dessen unterer Durchmesser 42 Mm. beträgt, seine obere Oeffnung hat 11 Mm. Durchmesser. Der Mittelpunkt dieser ist 22 Mm. vom Rand der Scheibe entfernt. Im Centrum der Scheibe *c* befindet sich endlich ein runder Messingstift von 9 Mm. Durchmesser. Derselbe hat unten eine 22 Mm. im Durchmesser haltende Scheibe und ist mittelst derselben an die Scheibe *c* von unten fest angeschraubt. Dieser Messingstift geht durch eine im Mittelpunkt der Scheibe *d* befindliche Bohrung, sowie durch die einer 25 Mm. im Durchmesser haltenden und 7 Mm. dicken Messingscheibe hindurch, welche auf der oberen Seite von *d* aufgenietet ist. Der über diese hervorragende Theil des Stiftes ist 2 Mm. hoch, viereckig und endigt in einer Schraubenspindel; er trägt zuerst eine kleine Scheibe mit entsprechender vierekiger Oeffnung, dann eine Schraubenmutter. Durch diese Vorrichlung wird bewerkstelligt, dass sich die Scheibe *d* ruhig gleitend und ohne alles Schwanken um ihre Axe bewegen lässt. In der genannten Scheibe befinden sich drei runde Oeffnungen von 16 Mm. Durchmesser in gleichen Abständen von einander. Die Orte derselben müssen so gewählt sein, dass wenn die Scheibe *d* gedreht wird, eine Oeffnung nach der andern genau über die in den Trichter *g* auslaufende Oeffnung der Scheibe *c* kommt. Die Oeffnungen in *d* bilden die Mittelpunkte der 3 ringförmigen Gefässe *h*, welche aus einem Boden bestehen, der in der Mitte eine kreisförmige Oeffnung von 23 Mm. im Durchmesser hat, und einer ringförmigen 22 Mm. hohen Wand. Diese Gefässe sind fest auf die Scheibe *d* aufge-

schraubt. Sie sind bestimmt die Glascylinder aufzunehmen, welche zum Auffangen des Gases dienen sollten. Diesen entsprechend muss daher auch die Weite der ringförmigen Gefässe sein, so dass jeder Cylinder leicht aus und eingeschoben werden kann und doch so fest steht, dass er schlechterdings nicht fallen kann. Man ersieht auf den ersten Blick, dass wenn die Scheibe *c* nach dem Aufsetzen der mit Wasser gefüllten Cylinder gedreht wird, bis die erste Oeffnung der oberen Scheibe mit der der unteren correspondirt, ein unter *g* geleitetes Gas im ersten Cylinder aufsteigen muss. Ist er gefüllt und dreht man sodann weiter, bis der zweite und zuletzt der dritte Cylinder über den Trichter kommen, so füllt sich auf die leichteste Weise einer nach dem andern mit dem Gase. Um die Drehung bequem bewerkstelligen zu können, trägt die obere Scheibe die drei Stifte *i*, welche in dieselbe fest eingeschraubt sind. — Da sich die Cylinder nur dann leicht mit Gas füllen können, wenn dem Wasser das Austreten nicht erschwert ist, so bringt man auf dem Boden der ringförmigen Gefässe drei Messingstreifchen von 5 Mm. Breite und 1 Mm. Höhe an, welche als Radien des Kreises erscheinen und mit einander Winkel von 120° bilden. Dieselben reichen natürlich nur vom Rande bis zur kreisförmigen Oeffnung und lassen somit diese frei. — Die ganze Brücke besteht aus nicht zu schwachen Messing, so ist z. B. jede der Scheiben *c* und *d* 2 Mm. dick. Ihre Anfertigung kann nicht Sache des Klempners sein, sie muss vielmehr einen Mechanikus übertragen werden, wenn der so häufig angewandte Apparat seinem Zwecke dauernd entsprechen soll.

b. Vertheilungsrohr.

Diesen Namen habe ich einer einfachen und sehr nützlichen Vorrichtung gegeben, welche beim Experimentiren mit schädlichen oder übelriechenden Gasen, namentlich im Hörsaal, die besten Dienste leistet. Sie macht es möglich, mit diesen Gasen ganz nach Belieben und ohne die mindeste Beschwerde zu arbeiten.

Die Figur bedarf nur einer kurzen Erläuterung. *a b* ist ein 20—30 Cm. langes, nicht zu enges, an beiden Seiten offenes Glasrohr. *c* wird mittelst eines Schlauches von vulkanisirtem Kautschuk mit dem Gasentwicklungsapparat in Verbindung gesetzt. Der Schlauch *e* ist in Verbindung mit einem etwa 2 Cm. weiten, etwas dickwandigen Bleirohr, dessen eines



Ende an einer geeigneten Stelle des Experimentirtisches etwas hervorragt, während das andere im freien mündet. Das Rohr selbst kann an oder unter dem Boden fortgeführt werden, wie man es bei den Gasröhren zu machen pflegt, und bleibt ein für allemal an seiner Stelle. Will man nun z. B. mit Chlorgas, Chlorwasserstoffgas, Schwefelwasserstoffgas oder dergl. operiren, so lässt man die Entwicklung eine Zeit lang von Statten gehen, bis alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist. Da der Quetschhahn *f* geöffnet und *g* geschlossen ist, so entweicht das Gas durch *d*, *f* und das Bleirohr in's Freie. Ist man nun im Vortrage so weit gekommen, dass man die Einwirkung des Gases auf den oder jenen Körper zeigen will, so öffnet man *g* und schliesst *f*, sofort tritt nun das Gas durch *h* aus. Ist der Zweck erreicht, so öffnet man *f* und schliesst *g*, bis man im Vortrage zu einem zweiten mit dem Gase anzustellenden Versuche gekommen ist. — Diese Andeutungen sind mehr wie genügend, um die vielfältige Anwendbarkeit der so einfachen Vorrichtung, die man natürlicherweise auf die mannigfachste Weise abändern kann, darzuthun. Seit ich die Annehmlickkeiten kenne, welche ein aus dem Hörsaal in's Freie führendes Bleirohr gewährt, wüsste ich es gar nicht mehr zu entbehren.

XXXI.

Ueber den Zoisit und seine Beziehung zum Epidot, so wie über die Zusammensetzung des letzteren.

Von

Rammelsberg.

(Aus d. Bericht d. Berl. Akademie.)

Der *Zoisit* scheint anfänglich mit dem weissen Strahlstein oder Tremolith verwechselt worden zu sein. Im Anfang dieses Jahrhunderts fand sich auf der Saualpe in Kärnthen ein Mineral, verwachsen mit Quarz, Granat, Augit und Cyanit, welches nach dem Baron von Zois den Namen erhielt, von Karsten beschrieben und von Klaproth untersucht wurde. Später ergab sich das Vorkommen des Zoisits auch am Fichtelgebirge u. s. w. Hauy vereinigte ihn mit seinem *Epidot*, oder dem Mineral, welches glasiger Strahlstein genannt, und nachher von Werner als *Pistacit* bezeichnet wurde. Die grosse Mehrzahl der Mineralogen ist bis in die neueste Zeit der Annahme Hauy's gefolgt, und hat Zoisit, Pistacit und Manganepidot als Abänderungen des Epidots angesehen.

Indessen hat schon Steffens*) hervorgehoben, dass der Zoisit nicht blos durch die Farbe, sondern auch durch Glanz und Art der Spaltbarkeit sich vom Epidot unterscheide. Zwanzig Jahre später (1831) erfolgte eine Untersuchung von Brooke, woraus sich ergab, dass der Zoisit in der Krystallform und Spaltbarkeit vom Epidot verschieden ist**).

Leider sind einigermassen deutliche und messbare Krystalle von Zoisit höchst selten. Ihr System ist allerdings das zwei- und eingliedrige wie beim Epidot. Allein

*) Oryktognosie 1, 74.

**) Phillips Mineralogy by Brooke and Miller.

während letzterer in unsymmetrischen Prismen mit gerader Endfläche und symmetrischen Zuschärfungsflächen erscheint (ein gewendetes zwei- und eingliedriges System nach dem Ausdruck von Weiss), sind die Zoisitprismen symmetrisch. Sie sind gewöhnlich sechsseitig, vier- und zweiwinklig, so dass sie demnach als Combinationen eines rhombischen Prismas mit einer geraden Abstumpfungsfläche betrachtet werden müssen. Der stumpfe Winkel dieses rhombischen Prismas beträgt nach Brooke 116° 16′. Ich fand ihn an der Varietät aus der Fusch 115° 45′ — 116° 0′. Die scharfe Kante ist *gerade* abgestumpft durch eine Fläche, welche mit den beiden Prismenflächen Winkel von 121° 52′ (Brooke) bildet, die auch ich = 122° gefunden habe. Brooke beschreibt auch das Vorkommen des zweifach stumpferen Prismas von 145° 48′.

Sind nun schon die eben genannten Flächen der Horizontalzone selten deutlich, sondern meist nur durch starke Streifung angedeutet, so fehlen die Endflächen fast immer. Brooke führt indessen zwei Zuschärfungsflächenpaare mit schieflaufender Kante an, und giebt die Neigung der stumpferen von ihnen zu dem stumpferen Prisma = 123° 30′.

Der Zoisit hat nur *eine* deutliche Spaltungsrichtung, der Abstumpfungsfläche der scharfen Kanten des Prismas entsprechend, weicht also auch hierdurch vom Epidot ab.

Miller vergleicht die Formen und Strukturverhältnisse des Zoisits mit denen des Euklases, und glaubt, beide seien isomorph.

Indessen scheint mir durch diese Beobachtungen der krystallographische Unterschied von Zoisit und Epidot noch nicht streng erwiesen.

Das symmetrisch sechsseitige Prisma des Zoisits kann beim Epidot nur in der Horizontalzone gesucht werden, und hier treffen wir Hauy's Fläche O (der Weiss den Ausdruck = $^1/_3$ á : $^1/_3$ b : c gegeben hat), welche nach Ersterem unter 121° 23′ gegen die erste Spaltungsfläche M geneigt ist; zwei Flächen O müssen demnach über P (der geraden Endfläche für das unsymmetrische Epidotprisma) unter 117° 14′ geneigt sein. Diese beiden Winkel

eichen von denen des Zoisits 122° und 116° nicht so sehr eit ab. Möglicherweise wäre beim Zoisit die Horizontal- one hauptsächlich entwickelt, während es beim Epidot die ertikalzone ist.

Auch die *Spaltbarkeit* spricht nicht gegen die Identität ler Formen, denn Brooke's (Miller's) Spaltungsfläche o würde nach jener Annahme dem M des Epidots entsprechen, dessen andere Spaltungsrichtung T in dem Zoisit vielleicht weniger deutlich ist.

Bei den Zweifeln, die dieser Gegenstand übrig lässt, hielt ich es für zweckmässig, zu untersuchen, ob die *chemische Zusammensetzung* eine Trennung beider Mineralien rechtfertige.

Klaproth's Analysen zufolge sind die Bestandtheile des Zoisits und des Epidots dieselben. Nur ergeben diese so wie spätere Versuche von Bucholz, Geffken u. A., dass der Zoisit etwas reicher an Kieselsäure ist, als der Epidot, und dass in ihm nur wenige Proc. Eisenoxyd sich finden, der Gehalt an Thonerde daher grösser ist. Bezüglich des allgemeinen chemischen Verhaltens zeigen beide deshalb viel Aehnlichkeit. An und für sich werden sie von Säuren nicht gut zersetzt. Wird aber Zoisit in Stücken oder pulverig zum Glühen erhitzt, so wird er dann als feines Pulver von Säuren unter Gallertbildung leicht und vollkommen zerlegt. Nach Hermann geschieht dies zwar bei dem Epidot nur unvollkommen; doch habe ich schon vor längerer Zeit nachgewiesen, dass auch der geglühte Epidot von Säuren vollständig zersetzt wird.

Wir stellen nun die bekannt gewordenen Zoisitanalysen zusammen.

1. *Zoisit von der Saualpe.*

Er ist am zahlreichsten untersucht worden.

a. Grünlichgrauer krystallisirter Z.; spec. Gew. = 3,315. Von Quarz, Cyanit, Augit und Granat begleitet. Klaproth.

b. Gelblichbrauner krystallisirter; spec. Gew. = 3,265. Mit Quarz verwachsen. Klaproth.

c. Mürber Z. vom Radelgraben, röthlichweiss. Klapro
d. Analyse von Thomson.
e. Analyse von Kulesza, unter Schrötter's Leitun

	a.	b.	c.	d.	e.
Kieselsäure	45	47,5	44	39,30	44,00
Thonerde	29	29,5	32	29,49	30,97
Eisenoxyd	3	4,5	2,5	7,20	4,92
Kalkerde	21	17,5	20	22,95	17,77
Glühverlust	—	0,75	—	1,36	Zr 2,00
	98	99,75	98,5	100,30	99.66

2. *Zoisit vom Fichtelgebirge (Gefrees).*

	a. Bucholz.	b. Geffken.
Kieselsäure	40,25	40,03
Thonerde	30,25	29,83
Eisenoxyd	4,50	4,24
Manganoxydul	—	7,55
Kalkerde	22,50	18,85
Glühverlust	2,00	—
	99,50	100,50

3. *Zoisit (?) von Falltigl, Tyrol.*

	a. Geffken.	b. Hermann.
Kohlensäure	—	1,13
Kieselsäure	40,74	40,95
Thonerde	28,94	30,34
Eisenoxyd	5,19	—
Eisenoxydul	—	4,96
Manganoxydul	1,78	—
Kalkerde	20,52	21,56
Talkerde	4,75	—
Glühverlust	—	0,56
	101,92	99,50

4. *Sogenannter Mejonit von Sterzing in Tyrol.*
(Von Weiss zuerst zum Epidot gestellt.)

	a. Stromeyer.	b. Richter.**)
Kieselsäure	39,91	40,57
Thonerde	31,97	32,67
Eisenoxyd	2,44	5,11
Manganoxydul	0,17	—
Kalkerde	23,85	20,82
Natron, Kali	0,89	—
Wasser	0,95	1,22
	100,18	101,39

*) Sitzungsber. d. Wien. Ak. d. Wiss. J. f. prakt. Chem. LXIV
**) Haidinger Ber. üb. d. Mitth. v. Fr. d. Naturw. 3, 114.

Um die Frage zu entscheiden, ob der Zoisit dieselbe Zusammensetzung wie der Epidot habe, was bisher zwar angenommen wurde, jedoch durch die angeführten Analysen nicht scharf bewiesen ist, hielt ich es für angemessen, die ausgezeichnetsten Vorkommnisse des Minerals von neuem zu untersuchen. Den Stoff zu den Analysen verdanke ich dem K. Mineralien-Cabinet, aus welchem Herr G. Rose ihn mir übergab, so wie der gefälligen Mittheilung des verstorbenen Custos P. Partsch in Wien und des Herrn Dr. Krantz in Bonn.

Mit besonderer Sorgfalt wurde das specifische Gewicht bestimmt.

Von jeder Abänderung wurden mindestens zwei Analysen gemacht, indem nämlich eine Probe durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen wurde, während eine andere nach vorgängigem Glühen durch Chlorwasserstoffsäure sich leicht zersetzen liess, und eine vollkommene Gallerte bildete.

Beim Erhitzen erleidet der Zoisit stets einen Gewichtsverlust. Derselbe tritt schon bei mässigem Rothglühen über der Lampe ein und liesse sich wahrscheinlich durch längere Dauer der Operation auf diese Art bis zur vollständigen Austreibung aller flüchtigen Stoffe bringen; schneller gelangt man freilich zum Ziel, wenn man das Mineral einige Minuten der Wirkung eines Gasgebläses aussetzt. Die kleinen Bruchstücke, welche zu diesen Versuchen dienten, hatten dann stets ihre Durchscheinheit verloren; sie waren opak, rissig, öfter bräunlich gefärbt, doch fand nie, selbst bei Anwendung von pulvrigem Material, ein wirkliches Sintern oder gar Schmelzen statt.

Der Gewichtsverlust, welchen der Zoisit auf diese Weise erleidet, beträgt $2-2^2/_3$ p. C. Je frischer, durchscheinender und härter er ist, um so geringer ist dieser Verlust. Diejenigen Abänderungen, bei denen er 3 p. C. übersteigt, z. B. aus der Fusch und dem Meiggerthal, zeigen schon durch ihre äussere Beschaffenheit auf einen nicht mehr ganz frischen Zustand der Masse hin, denn sie sind weicher, minder durchscheinend, und es lösen sich

von der Spaltungsfläche sehr dünne glimmerähnliche Blättchen ab.

Bei den Versuchen, die Natur der flüchtigen Stoffe zu ermitteln, wurde das grobgepulverte Mineral auf einem Platinblech in eine etwa 2' lange Platinröhre gebracht, und konnte darin über einer Gaslampe, wie sie zur Elementaranalyse dient, hinreichend stark erhitzt werden. Es wurde trockne kohlensäurefreie atmosphärische Luft darüber geleitet, welche dann eine Chlorcalciumröhre und Barytwasser passirte. Es entwickelte sich neutral reagirendes Wasser und ein wenig Kohlensäure, wiewohl ich nicht ganz so viel derselben erhielt, als dem Gewichtsverlust des Minerals entsprach.

Die Quantität des Wassers, auch wenn der volle Verlust als solches genommen wird, ist allerdings so gross, dass es als Hydratwasser betrachtet werden könnte. Allein seine Menge ist in den einzelnen Abänderungen nicht gleich, und rührt sammt der begleitenden Spur Kohlensäure offenbar von dem Angriff atmosphärischer Gewässer auf das Mineral her, dem auch die frischeren Varietäten ausgesetzt waren. Ich glaube daher, dass der Zoisit gleich dem Epidot ursprünglich wasserfrei ist.

Im Folgenden ist a die Analyse mit kohlensaurem Natron; b dieselbe auf wasserfreie Substanz berechnet; c die Analyse des geglühten Minerals mit Chlorwasserstoffsäure; d das Mittel von b und c.

I. *Zoisit von der Saualpe.*

Spec. Gew. = 3,353.

Die Begleiter waren Quarz und Granat.

	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure	40,08	41,15	41,87	41,51
Thonerde	28,70	29,47	28,32	28,90
Eisenoxyd	3,50	3,60	4,37	3,98
Kalkerde	24,27	24,92	24,64	24,78
Talkerde	0,84	0,86	0,30	0,58
Glühverlust	2,09	100,00	99,50	99,75
	99,48			

Es ist bemerkenswerth, dass von den Früheren Thomson allein die Menge der Kieselsäure und des Kalks *richtig* gefunden hat.

II. *Zoisit vom Fichtelgebirge (Gefrees).*

Spec. Gew. = 3,361.

Ein bekanntes Vorkommen.

	a.	b.	c*).	d.
Kieselsäure	40,21	41,07	41,30	41,18
Thonerde	29,00	29,62	31,19	30,40
Eisenoxyd	2,51	2,56	3,10	2,83
Kalkerde	24,31	24,82	24,93	24,87
Talkerde	0,26	0,27	0,23	0,25
Glühverlust	2,08	98,34	100,75	99,53
	98,37			

III. *Zoisit von Goshen, Massachusets.*

Spec. Gew. = 3,341; nach dem Glühen = 2,726.

Gleicht dem vorigen ganz und gar.

	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure	40,00	40,92	41,04	40,98
Thonerde	30,16	30,86	31,01	31,38
Eisenoxyd	2,05	2,10	2,92	2,51
Kalkerde	23,54	24,08	24,95	24,46
Talkerde	0,82	0,84	0,15	0,50
Glühverlust	2,25	98,80	100,87	99,83
	98,62			

IV. *Zoisit von Sterzing, Tyrol.*

Spec. Gew. = 3,352.

Glühverlust = 2,04 p. C.

Ich habe diese Abänderung nur im geglühten Zustande untersucht.

Kieselsäure	40,82
Thonerde	30,97
Eisenoxyd	2,11
Kalkerde	24,65
Talkerde	0,24
	98,79

V. *Zoisit aus dem Fuschthal, Pinzgau.*

Spec. Gew. = 3,251.

Dünnstänglige Massen, in Quarz eingewachsen, gelblich-grau, sehr zerbrechlich, weicher als die früheren, hie und da, besonders auf den Spaltungsflächen, mit silberweissen glimmerähnlichen Schuppen bedeckt.

*) Mittel von zwei Analysen.

	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure	41,44	43,02	44,02	43,52
Thonerde	27,15	28,19	30,86	28,19
Eisenoxyd	2,94	3,05		3,05
Kalkerde	22,81	23,68	23,51	23,60
Talkerde	1,23	1,28	1,24	1,26
Glühverlust	3,67	99,22	99,63	99,62
	99,24			

VI. *Zoisit vom Meiggerthal (Saasthal) am Monte Rosa.*

Spec. Gew. = 3,280.

Diese Abänderung zeichnet sich durch eine schöne *grüne* Farbe aus, welche an den Amazonenstein erinnert. Die stängligen Aggregate sind mit Quarz verwachsen, lassen sich leicht zerbrechen und sind an manchen Stellen mit grünen Glimmer oder Chlorit ähnlichen Blättchen überzogen.

	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure	41,80	43,17	44,32	43,74
Thonerde	28,62	29,46	29,00	29,23
Eisenoxyd	2,82	2,90	3,45	3,18
Kalkerde	21,34	22,04	22,58	22,31
Talkerde	0,66	0,68	0,54	0.59
Kali	—	—	0,93	0,93
Glühverlust	3,18	98,25	100,82	99,98
	98,42			

Sauerstoffgehalt in d:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\ddot{S}i$	21,55	21,38	21,27	21,19	22,59	22,71
$\ddot{A}l$	13,49	14,19	14,65	14,46	13,16	13,65
$\ddot{F}e$	1,19	0,85	0,75	0,63	0,91	0,95
$\dot{C}a$	7,08	7,10	6,99	7,04	6,74	6,37
$\dot{M}g$	0,23	0,10	0,20	0,10	0,50	0,39

Es ist demnach das Verhältniss des Sauerstoffs:

	$\dot{R}$	:	$\ddot{R}$	:	$\ddot{Si}$
I.	7,31	:	14,68	:	21,55 = 1 : 2,00 : 2,95
II.	7,20	:	15,04	:	21,38 = 1 : 2,09 : 2,97
III.	7,19	:	15,40	:	21,27 = 1 : 2,14 : 2,96
IV.	7,14	:	15,09	:	21,19 = 1 : 2,11 : 2,97
V.	7,24	:	14,07	:	22,59 = 1 : 1,94 : 3,12
VI.	6,76	:	14,60	:	22,71 = 1 : 2,16 : 3,36

Es kann hiernach nicht länger zweifelhaft sein, dass Sauerstoffverhältniss = 1 : 2 : 3, *der Zoisit mithin dem lot gleich zusammengesetzt sei,*

$$\dot{Ca}_3\ddot{Si} + 2\dot{\ddot{A}}l\ddot{Si}.$$

Da nun auch beim *Mejonit* dasselbe Sauerstoffverhält- ıs obwaltet, so wäre die Verbindung

$$\dot{R}_3\ddot{Si} + 2\dot{\ddot{R}}\ddot{Si}$$

- oder trimorph.

Die vorstehenden Untersuchungen geben mir Anlass, nige Bemerkungen über die Zusammensetzung des *Epidots* ı machen, welche in neuerer Zeit Gegenstand der Ar- ıiten von Hermann, Stockar-Escher, Scheerer, ın mir u. A. gewesen ist. Die Anzahl der vorhandenen nalysen ist mithin gross genug, um ein sicheres Urtheil ıer die chemische Zusammensetzung des Minerals zu ıstatten.

Dem Zoisit qualitativ gleich, unterscheidet sich der pidot vornämlich durch einen grösseren Eisengehalt, elcher als Oxyd von 9—16 p. C. steigt, womit eine Ab- ahme der Thonerde (bis 20 p. C.) verbunden ist.

Schon aus den älteren Analysen wurde klar, dass das Verhältniss des Sauerstoffs der Kalkerde, der Thonerde und des Eisenoxyds) und der Kieselsäure = 1 : 2 : 3 sei, lass der E. mithin aus Drittelsilikaten bestehe.

Ich habe die zuverlässigen Analysen von Epidot be- rechnet, welche wir jetzt besitzen. Sie betreffen den E. von Arendal, Bourg d'Oisans, Traversella, vom Haslithal, Sustenhorn, Magis, Kaverdiras, St. Gotthardt, so wie die russischen Vorkommen von Achmatowsk, der Schumnaja, Burowa und Werchneiwinsk, und erreichen die Anzahl von 28. Wird der Sauerstoff des Kalks (wozu bisweilen ein wenig Talkerde, selbst Alkali, kommt) = 1 gesetzt, so ist der Sauerstoff von Thonerde und Eisenoxyd, 1,8—2,6 als Extreme; in 4 Analysen ist er genau = 2, in 20 steigt er höchstens auf 2,3. Der Sauerstoff der Kieselsäure liegt zwischen 2,7 und 3,1, beträgt in 8 Fällen genau 3, bleibt aber in der Mehrzahl etwas darunter; das Mittel sämmtlicher Analysen ist die Proportion 1 : 2,2 : 2,9, wofür als

nächst einfache 1 : 2 : 3 genommen werden muss, die alte Formel des Epidots mithin sich bestätigt.

Während nun im Zoisit der Eisengehalt so gering ist (als Oxyd 2—3½ p. C.) dass auf 1 At. Eisenoxyd 12—24 At. Thonerde kommen, ist dies Verhältniss beim

E. von Lole (Magis) = 1 : 6,
vom Sustenhorn, St. Gotthardt, Kaverdiras = 1 : 5,
von Guttannen (Haslithal) = 1 : 4,
von Arendal, Traversella, Bourg d'Oisans, Achmatowsk, Werchneiswinsk und der Schumnaja = 1 : 2,
von Burowa = 1 : 1½.

Es ist bemerkenswerth, dass der Sauerstoff der Sesquioxyde in der grossen Mehrzahl der Analysen immer etwas mehr als das Doppelte von dem der Monoxyde (im Mittel 2,2) beträgt. Der Grund davon kann in einem Gehalt an *Eisenoxydul* liegen. Auch hat Hermann dasselbe in allen Epidoten gefunden, und zwar in Mengen von 2—5½ p. C.

Gewiss ist es sehr schwer, wo nicht unmöglich, in derartigen Verbindungen beide Oxyde des Eisens genau zu bestimmen, und die Methode Hermann's bürgt durchaus nicht für die Richtigkeit der Resultate. Zwei Epidotvarietäten von Arendal gaben ihm 1,86 und 5,2 p. C. Eisenoxydul; eine von Bourg d'Oisans 5,55 p. C. Nun habe ich beide Epidote bereits vor längerer Zeit auf Eisenoxydul geprüft, und dasselbe that Stockar-Escher in Betreff der schweizer Varietäten. Wir fanden jedoch kein oder nur geringe Spuren von Eisenoxydul. Ganz kürzlich ist es mir indessen gelungen, durch volumetrische Anwendung von übermangansaurem Kali in dem E. von Arendal und dem von Guttannen im Haslithal 1,65 — 1,95 p. C. Eisenoxydul zu bestimmen, obwohl ich glaube, dass diese Angabe zu hoch ist.

Wie wenig Einfluss jedoch das Eisenoxydul auf die einfache Sauerstoffproportion 1 : 2 : 3 hat, ergiebt eine Berechnung der Epidote, bei welchen jenes Oxyd bestimmt worden ist. Man erhält nämlich dann das Verhältniss = *1,1 : 2,1 : 3.*

Scheerer berechnet aus seinen eigenen und Stockar-Escher's Analysen das mittlere Verhältniss = 1 : $2^1/_4$: 3 = 4 : 9 : 12, und verwirft mithin die bisherige und von ir vertheidigte Formel des Epidots. Diese Zahlen drücken ber auch das oben angeführte Mittel *aller* Analysen aus, a 1 : 2,2 : 2,9 = 103 : 228 : 300, statt dessen Scheerer 00 : 225 : 300 setzt. Scheerer hat sich also genau an e Resultate der Analysen gehalten.

Es ist nothwendig, bei dieser Gelegenheit darauf auferksam zu machen, dass in den letzten Jahren mehrfach e analytischen Resultate von Mineralien nach anderen undsätzen als den bisher befolgten, gedeutet zu werden legen.

Berzelius hatte gelehrt, dass das Resultat der Anase *einfachen* Aequivalentverhältnissen entsprechen müsse, id dass, da die Schärfe der Methoden, die Reinheit und ische des Materials bei Mineralien immer nur eine Anherung gestatten, das *nächste einfache* Verhältniss zu ählen sei.

Diesem Princip entgegen findet man jetzt nicht selten e Neigung, ein complicirteres Verhältniss zu wählen, enn dasselbe sich dem empirischen Resultat besser anısst. Dadurch treten neue Formeln an die Stelle der nfachen ältern, und das Gebiet der natürlichen Silicate ird zum Schauplatz einer Unzahl von Versuchen.

Bei der höchsten Achtung vor dem Werth der Thatchen wird man doch nicht umhin können, die Umstände berücksichtigen, welche die Analyse der natürlichen licate schwierig machen, und bei der Deutung des Reltats wohl erwogen werden müssen. Hält man sich reng an dieses, auch wenn es minder einfach ausfällt, vindicirt man der Analyse und ihren Operationen eine hr grosse Schärfe, insbesondere betrachtet man die Subanz als *rein* und *ursprünglich*. Das Urtheil über jene steht ır dem Analytiker zu; eigene Erfahrung hat mich allerngs gelehrt, das Vertrauen auf diesen Punkt nicht allzuch in Anschlag zu bringen. Was aber die Reinheit und sprünglichkeit betrifft, in welcher Silicate vorkommen,

so haben gerade die neueren Arbeiten auf diesem Felde gelehrt, wie selten sie anzutreffen seien.

Der Zoisit und der Epidot enthalten einige Procent Wasser. Sind sie ursprünglich Hydrate, oder ist das Wasser erst später hinzugekommen, ist die Hydratbildung mit einer chemischen Veränderung des Minerals verknüpft? Schon vor längerer Zeit theilte ich mit, dass der E. von Arendal beim Glühen 2 p. C. verliert. Scheerer und Stockar-Escher bestimmten das Wasser neuerlich und fanden es in allen Epidoten 2—2,4 p. C. betragend. Auch die Zoisite verlieren, wie ich gefunden und oben mitgetheilt habe, 2—$3^2/_3$ p. C. Wasser beim Glühen*), und zwar am meisten diejenigen, welche durch ihr Ansehen schon auf eine anfangende Zersetzung schliessen lassen, deren spec. Gewicht etwas unter dem der übrigen liegt, und welche das Minimum von Kalk, das Maximum von Talkerde enthalten. Der E. ist oft mit Kalkspath verwachsen, dessen Bildung von einem Angriff kohlensaurer Wässer auf Epidot und andere primitive kalkhaltige Silicate herrühren kann. Wird es nun befremden können, dass die Mittelzahl der Epidot-Analysen für den Kalk und auch für die Kieselsäure kleinere Werthe giebt, als dem Sauerstoffverhältniss 1 : 2 : 3 gemäss ist? Dass das Mineral einen Schritt zur Hydratbildung gethan hat?

Der Fortschritt der Wissenschaft, die Vermehrung der empirischen Hülfsmittel, zur Kenntniss der inneren und äusseren Natur der Körper zu gelangen, rufen neue Richtungen hervor, in denen die Forschung sich bewegt. So ist es jetzt in der Mineralogie der Fall. Möchten aber doch Alle sich daran erinnern, dass allein die Facta bleibenden Werth besitzen, unsere Hypothesen dagegen um so vergänglicher sind, je weniger sie auf *einfache* Verhältnisse Rücksicht nehmen.

*) Schon Bucholz giebt für den Z. vom Fichtelgebirge 2 p. C. Glühverlust an.

XXXII.

Ueber die Verbindungen des Tantals mit Schwefel.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Das Schwefeltantal ist nach zwei Methoden bereitet worden. Entweder wurde die Tantalsäure vermittelst Schwefelkohlenstoffs oder das Tantalchlorid vermittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt.

Die Verwandlung der Tantalsäure in Schwefeltantal durch die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs geschieht möglichst vollständig erst bei einer Temperatur, welche der Weissgluth sich nähert. Das auf diese Weise erhaltene Schwefelmetall ist grauschwarz; reibt man es aber in einem kleinen Mörser von Agat, so wird es stark metallisch glänzend und von sehr deutlich messinggelber Farbe. Es ist ein guter Leiter der Elektricität.

Wird dieses Schwefeltantal der Einwirkung des Chlorgases ausgesetzt, so wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht davon angegriffen; beim Erhitzen verwandelt es sich in Tantalchlorid und in Chlorschwefel, welche verflüchtigt werden können, während eine geringe Menge eines schwarzen wolligen Rückstands zurückbleibt, der auch bei stärkerem Erhitzen der Einwirkung des Chlorgases widersteht, und der wesentlich aus Schwefeltantal von einer grossen Dichtigkeit besteht. Durch die Analyse vermittelst Chlorgas, so wie auch durch das Rösten des Schwefelmetalls, wodurch sich dasselbe in Tantalsäure verwandelt, ergab sich, dass das Schwefeltantal nicht der Tantalsäure proportional zusammengesetzt ist, sondern weniger Schwefel enthält. Bei der erhöhten Temperatur, die bei Bereitung des Schwefeltantals angewendet werden muss, bildet sich wahrscheinlich $2Ta + 3S$, welches aber beim langsamen Erkalten in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf

noch etwas Schwefel aufnimmt, aber nie so viel, dass sich die der Tantalsäure entsprechende Schwefelungsstufe erzeugt.

Wird dieses Schwefeltantal in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt, so verliert es etwas Schwefel, behält aber noch die Eigenschaft, im Agatmörser gerieben eine messinggelbe Farbe zu zeigen.

Wenn Tantalsäure vermittelst des Schwefelkohlenstoffs in Schwefeltantal verwandelt worden ist, und man oxydirt letzteres durch Glühen an der Luft wiederum zu Tantalsäure, so erhält man genau die Menge der Tantalsäure wieder, die man zu dem Versuche angewandt hat. Es lässt sich zwar dies im Voraus vermuthen; wir werden indessen später sehen, dass das Resultat dieses Versuchs von einer gewissen Wichtigkeit ist.

Wenn Tantalsäure in einer Kugelröhre von Glas in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdampf geglüht wird, so erhält man ein Schwefeltantal von minderer Dichtigkeit, welches auch noch etwas Tantalsäure enthalten kann. Die Dichtigkeit des erhaltenen Schwefelmetalls ist auch noch verschieden, je nachdem man eine Säure angewendet hat, welche aus dem Chlorid erhalten, oder eine, welche aus dem Tantalit durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali bereitet worden ist.

Diese Arten des Schwefeltantals erhalten zwar eben so wie das in der Weissgluth dargestellte Schwefelmetall eine messinggelbe Farbe durch Reiben im Agatmörser, sie unterscheiden sich aber wesentlich von diesem dadurch, dass sie durch Glühen in einem Wasserstoffstrome mehr Schwefel verlieren, und dann durchs Reiben im Agatmörser schwarz bleiben und nicht messinggelb werden; besonders aber zeigen sie ein anderes Verhalten gegen Chlorgas. Sie werden von demselben schon bei gewöhnlicher Temperatur stark angegriffen, und hinterlassen nach Verflüchtigung des Chlorschwefels und des Tantalchlorids oft nicht unbedeutende Mengen von Tantalsäure.

Ein reines Schwefeltantal von geringerer Dichtigkeit als das aus der Tantalsäure vermittelst Schwefelkohlenstoffdampfs in der Weissgluth dargestellte, erhält man,

wenn man Tantalchlorid vermittelst Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Einwirkung im hohen Grade unbedeutend; sie findet vorzüglich erst statt, wenn ein Gemenge von Dämpfen des Chlorids und von Schwefelwasserstoffgas stark geglüht wird; bei minder starker Hitze kann sich das Chlorid im Schwefelwasserstoffgas verflüchtigen, ohne sich stark zu zersetzen. Es bildet sich hierbei keine Spur von Wasser, ein Beweis, dass das Tantalchlorid, wenn es gut bereitet worden, kein Aci-Chlorid enthält.

Das auf diese Weise erhaltene Schwefeltantal ist von rein schwarzer Farbe, zeigt aber beim Reiben im Agatmörser Metallglanz und eine messinggelbe Farbe; bisweilen erhält man es auch als krystallinische Krusten von messinggelber Farbe, welche dem Schwefelkies nicht ganz unähnlich sind. Es ist ein guter Leiter der Elektricität. Vom Chlorgas wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr stark angegriffen, und hinterlässt nach Abtreibung des Tantalchlorids und des Chlorschwefels nur eine geringe Menge eines weissen Rückstands von Tantalsäure, die nur dadurch entstanden ist, dass das Chlorgas schon mit Heftigkeit auf das Schwefelmetall wirkte, als dasselbe zum Theil noch mit atmosphärischer Luft umgeben war.

Bei der Untersuchung zeigte sich, dass dieses Schwefeltantal wesentlich aus $2Ta + 3S$ bestand, nur mit einer etwas geringeren Menge von Schwefel.

Wird über Tantalsäure während des Glühens Schwefelwasserstoffgas geleitet, so bildet sich nur eine höchst geringe Menge von Schwefeltantal. Die Säure wird dadurch grau. — Wenn man die Dämpfe von Schwefelkohlenstoff über erhitztes Tantalchlorid leitet, so findet keine Zersetzung statt, da bekanntlich sich Kohle nur sehr mittelbar mit Chlor verbindet.

XXXIII.

Versuche über Umwandlung von Roheisen in Stabeisen nach Bessemer's Methode.

Von

Dr. **Ed. Ebermayer**
zu Heinrichshütte bei Lobenstein.

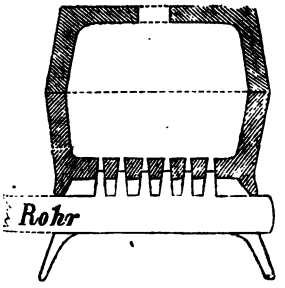
Diese neue Methode wurde allseitig mit grossem Interesse aufgenommen, man gab sich eines Theils sanguinischen Hoffnungen hin, andern Theils wurden den Angaben darüber Zweifel entgegengestellt. Dieselbe zu prüfen war nach den gegebenen Berichten ein Leichtes, wenn nur ein gutes Gebläse zur Disposition stand. Die Hüttensteinacher Eisenwerksgesellschaft zu Nürnberg hat mich bald nach dem Bekanntwerden der ersten Notizen über die neue Methode beauftragt, Versuche darüber auszuführen und bereitwilligst gestattet, die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen.

Da gegenwärtig der Hohofen zu Heinrichshütte auf Weisseisen zugestellt ist, so wurden die ersten Versuche mit solchem gemacht.

Zum ersten Versuch wandte ich einen Sefström'schen Ofen an, der im Lichten einen Durchmesser von $4^1/_2$" rh., 4" Höhe und 8 Düsen, jede $^1/_4$" weit hatte, die $^1/_2$" vom Boden entfernt standen. Der Wind wurde durch den Ventilator erzeugt, der die ganz geringe Pressung von $7^1/_2$" rh. am Wassermanometer zeigte, und konnte man deshalb das Eisen nicht höher als 1 Zoll im Ofen stellen. Nachdem der Ofen tüchtig ausgewärmt war, wurde der Wind angelassen und das Eisen vom Hohofen in einer Pfanne zum Versuchsofen getragen. Während des Tragens hatte die Temperatur des Eisens bedeutend abgenommen, seine rein weisse Farbe war in eine blass rosenrothe übergegangen. Beim Eintragen in den Ofen, so wie es also dem Wind ausgesetzt war, wurde es wieder rein weiss, ein Zeichen, dass im Ofen eine bedeutende Temperaturerhöhung

getreten war, kochte noch ein paar Minuten lang und tarrte. Am Eisen war keine Veränderung wahrzu-ımen, aber man hatte durch die Temperaturerhöhung sehen, dass eine Einwirkung des Windes auf das Eisen .ttgefunden hatte. Ich liess nun einen Ofen anfertigen, m der im polytechnischen Centralblatt 1856, Lief. 23, g. 1447 zu Grunde gelegt war.

Es wurde ein 15" langer und 8" breiter Kasten ge-ssen, der sich nach unten zu um 2" verjüngte. Auf dem)den waren 6 Düsen von $^3/_{16}$" Weite angegossen. Der ınze Ofen wurde halbkreisförmig mit feuerfestem Thon ısgeschlagen und war mit einem ebensolchen Kasten, ıch mit Thon ausgeschlagen, zu bedecken, welcher zum ingiessen des Eisens $2^1/_2$ Zoll weite Löcher hatte.



Der Ofen stand auf Füssen, der Wind wurde durch ein $1^1/_2$" weites Rohr zugeleitet, auf dem wieder 6 Düsen aufgegossen waren, die genau in die des Ofens passten. Diesen Ofen verband ich nun mit dem Cylindergebläse, wodurch ich eine Windpressung von 20—24" Wasser erhielt, das Eisen circa 3" ıoch stellen und circa 20 — 25 Pfund anwenden konnte.)er Wind war ungefähr 200° C. warm.

Das in den gut ausgewärmten Ofen eingetragene isen erhitzte sich wieder bedeutend, kochte gegen 5 Mi-ıten lang, fing dann von aussen an, zu erstarren, während noch längere Zeit an den Düsen flüssig blieb, wovon an sich beim Einstossen der erstarrten Kruste über-ugen konnte. Das Eisen war merkbar weicher geworden, ır viel schwerer zu zerschlagen, hatte jedoch noch das-lbe weisse Ansehen auf dem Bruche, aber viele Blasen kommen. Hauptsächlich an den Stellen, die in unmit-lbarer Berührung des Windes waren, zeigte sich das sen weicher, konnte gefeilt werden und nahm Eindrücke ın dem Meisel an.

Ganz anders waren aber die Versuche mit gemeinem isen, das im Cupolofen umgeschmolzen war; sie zeigten

fast alle Erscheinungen in kleinem Maassstabe, wie sie im Grossen auftreten sollen.

Ich änderte den Ofen vorher etwas ab, machte die Düsen aus gebranntem Thon nur den dritten Theil so weit wie die vorigen, und setzte sie auf die Seite, um zu vermeiden, dass das Eisen beim Eingiessen gerade auf die Düsen fällt.

Das Eisen wurde nach dem Eintragen in den Ofen weisser, als es beim Eingiessen war, kochte 10 Minuten lang ruhig fort, dann entstanden einige kleine blaue Flämmchen auf der Oberfläche und es schied sich ein dünnes Häutchen von Schlacke aus. Endlich bläht sich die ganze Masse auf, wird schaumig, eine Erscheinung, die an den Uebergang des Roheisen in Schmiedeeisen in den Puddelöfen erinnert und wird fest. Stellt man vorher den Wind nicht ab, so verbrennt ein grosser Theil des Eisens.

Das erhaltene Eisen ist sehr blasig, lässt sich ausgezeichnet feilen, mit dem Meisel kann man ziemlich breite Spähne wegschlagen und ist blos mit grosser Kraft zu zerschlagen, wobei es sich breit drückt, und selbst Ecken und Kanten wurden bei der Gelegenheit breit geschlagen, ohne abzuspringen. Auch liess es sich in kleinen Stücken rothglühend mit dem Hammer breit schlagen (schmieden).

Das Schmieden des auf diese Weise dargestellten Eisens scheint auch im Grossen seine Schwierigkeiten darzubieten, da ein Amboss mit Gesenke dazu empfohlen wird.

Obenstehende Proben mit dem Eisen sind nicht von mir vielleicht mit Vorurtheil für die neue Methode befangen ausgeführt worden, sondern von unsern Schlossern und Schmieden, denen ich das Eisen als Gusseisen übergab, die von diesen Eigenschaften im höchsten Grade überrascht waren, und nur solches Eisen zu bearbeiten wünschten.

Durch diese kleinen Versuche konnte man wenigstens sehen, dass eine Einwirkung stattfindet, wenn bis jetzt

nch nur eine theilweise Entkohlung — und man darf sich der loffnung hingeben, diese Methode in den nächsten Jahren ielleicht im Grossen noch in Deutschland eingeführt zu ehen. Freilich müssen noch andere Versuche vorausgehen, zu denen man Wind von 10 Pfund auf den Quadratzoll Pressung braucht, um das Eisen 18 — 24 Zoll hoch stellen zu können.

XXXIV.

Notizen.

1) *Umänderung organischer Säuren in ihre entsprechenden Aldehyde.*

Wenn man nach R. Piria (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, p. 104) benzoësauren, zimmtsauren oder anissauren Kalk zugleich mit ameisensaurem Kalk der Destillation unterwirft, so bilden sich Bittermandelöl, Zimmtöl oder Anisylwasserstoff, welche man aus dem Destillat vermittelst zweifach-schwefligsauren Natrons bequem ausscheiden kann.

Daraus zieht der Verf. den Schluss, dass man mit Mitscherlich der Kohlensäure in den natürlichen Verbindungen, wie in der Benzoësäure z. B., dieselbe Rolle zutheilen müsse, wie der Schwefelsäure oder Salpetersäure in den künstlich gepaarten Säuren. Demnach würde das Benzoësäurehydrat eine Kohlensäure (zweibasisch genommen) sein, die mit Benzin gepaart 1 Atom Ḣ aus ihrem Sauerstoff und dem Wasserstoff des Benzins ausschied = $C_2O_3C_{12}H_5 + \dot{H}$. Das Bittermandelöl aber würde eine um 2 Atome Sauerstoff ärmere Benzinkohlensäure sein, in welcher jedoch 1 H nicht mit zu der Moleculargruppe gehört, welche mit Kohlenstoff das Benzin ausmacht, sondern eine isolirte Stellung einnimmt und der Verf. erklärt sich diese so, dass bei dem oben erwähnten Versuch das 1 H ein Residuum ist von den Atomen der zersetzten Ameisen-

säure. Wenn nämlich H_2 aus der Ameisensäure und $C_{12}H_6$ aus der Benzoësäure je 1 Atom H durch je 1 At. O aus 2 At. Kohlensäure verlieren, indem 2 Ḣ entstehen, so wird folgende Gruppirung eintreten: C_2O_2, $C_{12}H_5$, H. (Es ist dieses aber nicht wohl aus der Zusammensetzung der angewandten Stoffe und dem bekannten Verhalten derselben einzusehen; denn $\dot{C}aC_{14}H_5O_3$ giebt nur $C_{12}H_6$, wenn mit Ueberschuss von $\dot{C}a\dot{H}$ destillirt wird, und $\dot{C}aC_2HO_3$ kann ausser dem 1 At. an den $\dot{C}a$ sich bindenden Kohlensäure nur die Elemente C H O frei lassen. Gleichwohl ist es richtig, dass $C_{14}H_5O_3 - \ddot{C}$, d. h. $C_{12}H_5O$ und C H O zusammengenommen die Zusammensetzung des Bittermandelöls ausmachen. D. Red.)

Auf analoge Art lässt sich nach dem Verf. diese Betrachtungsweise von der gepaarten Kohlensäure auch auf die Säuren der Reihe $CnHnO_4$ anwenden und diese sind dann Paarungen der Kohlensäure mit den homologen Kohlenwasserstoffen C_2H_4, C_4H_6 u. s. w. und nur in der Ameisensäure ist der Paarling H?

$C_2O_4 + C_2H_4$ = Essigsäure,
$C_2O_4 + C_4H_6$ = Propionsäure,
$C_2H_4 + C_6H_8$ = Buttersäure u. s. w.

---

2) *Bedeutender Eisen- und Mangangehalt einer Wasserpflanze.*

Die Asche der *Trapa natans*, welche in der Umgegend von Erlangen gesammelt war, besass nach E. v. Gorup-Besanez (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, p. 106), aus den unter dem Wasser liegenden Organen genommen, einen ungewöhnlich grossen Eisen- und Mangangehalt, nämlich in 100 Theilen:

6,01 phosphorsaures Eisenoxyd,
19,65 Eisenoxyd,
13,85 Manganoxydul.

In den über dem Wasserspiegel liegenden Organen war von bedeutend geringerem Gehalt an Mangan und Eisen.

Das Wasser der Teiche, in denen jene *Trapa* wächst, reich an Mangansalzen.

Die Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds geschah wie gewöhnlich, aus dem Filtrat wurden Eisen und Mangan durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak niedergeschlagen, der Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure gekocht und das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt. Aus dem abgedampften Filtrat, dessen geglühter Rückstand in Salzsäure gelöst wurde, bestimmte man das Mangan durch Behandeln der salpetersauren Lösung mit Chlorgas und Ausfällen mittelst Ammoniak.

---

3) *Quantitative Bestimmung der Borsäure.*

Die zuerst von Berzelius vorgeschlagene und von H. Rose und Weber mit ungünstigen Resultaten geprüfte Methode zur Bestimmung der Borsäure mittelst Flusssäure und Kali hat A. Stromeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 82) einer erneuten Prüfung unterworfen und bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln recht brauchbar gefunden.

Zur Ausscheidung der Borsäure wird die Lösung, welche natürlich zuvor von allen schweren Metalloxyden, von den alkalischen Erden mit Ausnahme der Magnesia und von Kieselerde befreit sein muss, mit der hinreichenden Menge Kali (mindestens 1 At. $\dot{K}$ auf 1 At. $\ddot{B}$) vermischt und mit einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure eingedampft. Die trockne Salzmasse wäscht man durch eine Lösung von essigsaurem Kali (mit 20 p. C. festem Salz) aus, bis alle beigemengten Salze entfernt sind, und den Ueberschuss des essigsauren Kalis entfernt man durch Alkohol von 84 p. C. Tralles, worauf das rückständige Borfluorkalium bei 100° getrocknet wird. Die Kalisalze der Salpetersäure, Phosphorsäure und auch noch der Schwefelsäure werden durch das essigsaure Salz verhältnissmässig leicht fortgewaschen, auch Natronsalze beeinträchtigen die Genauigkeit der Bestimmung nicht, indessen ist das Fluornatrium sehr schwer löslich und wenn

es angeht, vermeidet man die Anwesenheit der Natronsalze. Dem Verf. gelang es am besten, dieselben vorher durch Oxalsäure abzuscheiden vermöge der Schwerlöslichkeit des oxalsauren Natrons in verdünntem Weingeist, wenigstens gab eine mit 1 Aeq. Oxalsäure versetzte Boraxlösung ein sehr gutes Resultat, weil die Menge des vorhandenen Natrons bekannt war. Die etwa vorhandene Magnesia scheidet sich bei Zusatz der Flusssäure sogleich als unlösliches Fluormagnesium aus und kann vor weiterem Zusatz der Flusssäure destillirt oder vom Borfluorkalium durch des letztern Auflösung in heissem Wasser später geschieden werden.

Kieselerde muss vermieden werden wegen der Bildung des schwerlöslichen Kieselfluorkaliums und wenn sie daher — was sonst das Beste ist — nicht durch Schmelzen der Substanz mit Alkali und Abscheidung auf die gewöhnliche Art entfernt ist, oder wenn z. B. die Flusssäure kieselerdehaltig ist, so fällt man die Kieselsäure durch Ammoniak. Dieses kann auch geschehen, wenn das ermittelte Borfluorkalium nach seiner Auflösung in heissem Wasser durch Ammoniak sich trübt; man fällt mit Ammoniak, filtrirt dann, dampft zur Trockne und wäscht den Rückstand wie zuvor mit essigsaurem Kali und Alkohol.

Das Filtriren muss durch einen Trichter von Kautschuck oder Gutta-Percha geschehen, da das Fluorkalium Glas angreift, und das Abdampfen der Lösung selbstverständlich in silbernen oder Platin-Gefässen.

Die Belege für das Verfahren finden sich in nachstehender Tabelle.

Es wurde:

Angewendet.		Gemengt mit	Gefundene Borsäure.	Procente der angewandten $\dot{B}$.
Grm.			Grm.	
0,3775	$\dot{B}$ geschmolzen	—	0,3796	100,5
0,391	„ „	0,03 Grm. $\dot{Si}$	0,3813	97,5
0,716	$\dot{B}+3\dot{H}=0,402\ \dot{B}$	—	0,3943	98
1,053	$\dot{N}a\dot{B}_2+10\dot{H}$	—	0,3871	100,7
1,019	„ „	—	0,3744	100,2
0,594	Boracit von Lüneburg	enthielt 0,084 $\dot{Si}$ und $\dot{Fe}$	0,2908	98,5 Das Mineral war opak.
2,0075	Datolith v. Andreasberg	—	0,4264	Da von diesen Mineralien der procentige $\dot{B}$ Gehalt nicht zweifellos feststeht, so kann man nur sagen, dass derselbe im Datolith und Axinit mit dem der bisherigen Analysen gut übereinstimmt, der im Turmalin aber von Rammelsberg's Resultaten um circa 1 p. C. abweicht.
2,076	Turmalin v. Andreasberg	—	0,1834	
2,717	Turmalin v. Andreasberg	—	0,2304	
4,231	Axinit aus Dauphiné	—	0,1807	
1,037	toskanische Borsäure	enthielt 5,4 p. C. Bittersalz, 4 p. C. $N\dot{H}_4\dot{S}$ u. org. Subst.	0,5051	
1,10			0,5321	
1,37	$\dot{N}a\dot{B}_2+10\dot{H}=0,5\ \dot{B}$	125 Grm. NaCl	0,4667	93,34

Das Fluor in einem Fluormetall lässt sich bei Anwesenheit eines borsauren und kohlensauren Alkalis sicher genug bestimmen, wenn zur Fällung essigsaurer Kalk benutzt wird. Es scheidet sich Fluorcalcium aus, welches

durch den gleichzeitig niederfallenden kohlensauren Kalk nicht mehr schleimig und unfiltrirbar ist, und der borsaure Kalk geht im Ueberschuss des essigsauren in Lösung.

Durch Bleizucker lässt sich Fluor von Borsäure nicht trennen, trotz der Löslichkeit des borsauren Bleioxyds, weil Borsäure viel Fluorblei auflöst.

---

4) *Bereitung der Fluorwasserstoffsäure.*

Für diejenigen, welche nicht im Besitz der sonst gewöhnlichen Geräthschaften zur Bereitung der Flussssäure sind, empfiehlt A. Stromeyer (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, p. 96) folgende Vorrichtung:

Eine 1 Fuss lange Bleiröhre von 2 Zoll Durchmesser — dergleichen jetzt leicht im Handel zu haben sind — wird senkrecht in feuchten Sand eingegraben, so dass auch der innere Theil der Röhre bis etwa $^1/_2$ Zoll unter dem Rande damit gefüllt ist. Diesen leeren Theil, dessen innere Wände man blank geschabt hat, giesst man mit *glühendem* Blei voll zum Ueberlaufen, so dass das eingegossene Blei mit den Rändern der Röhre vollständig verschmilzt. Solch ein Gefäss fasst bequem 6 Unzen gesiebten Flussspath und 12 Unzen Vitriolöl, womit man es vor der Destillation mehre Tage gefüllt stehen lässt, um alle Kieselsäure zu entfernen. Verschlossen wird das Bleigefäss durch einen mit Käse-Kalk-Kitt überzogenen Kork, der aussen mit Gypsbrei übergossen wird. Durch den Kork geht eine halbzöllige Bleiröhre, die als Verlängerung eine Kautschuckröhre trägt und diese taucht $^1/_2$ Zoll unter das Wasser der Vorlage. Zu letzterer wählt man entweder die bekannte Gutta-Perchaflasche, in der die Flusssäure aufbewahrt wird, oder eine Schaale aus Gutta-Percha. Das Bleirohr wird auf ein Paar Mauersteine gelegt und mit Holzkohlen vorsichtig, jedoch ziemlich stark erwärmt.

---

5) *Krystallisirtes Schwefelcyansilber.*

Wenn nach A. Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, p. 76) Schwefelcyanammoniumlösung mit Silberoxyd (frisch gefälltem) digerirt wird, so entwickelt sich Ammoniak und es entsteht ein Doppelsalz von Rhodansilber und Rhodanammonium. Vermischt man letzteres mit verdünntem Ammoniak, so scheidet sich Rhodansilber in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen aus; dasselbe geschieht bei Zusatz von Salzsäure statt des Ammoniaks, aber die Krystalle zerfallen nachher bald zu einem körnigen Pulver. Letzteres erhält man auch, wenn die Auflösung des Doppelsalzes mit blossem Wasser verdünnt wird. Die Ausfällung des Schwefelcyansilbers ist so vollständig, dass man sich dieser Reaction zur quantitativen Ermittlung des Schwefelcyans bedienen kann, wenn eben keine andern etwa störenden Verbindungen weiter vorhanden sind.

---

6) *Ueber Panoche- und Fichten-Zucker aus Californien.*

Nach einer Mittheilung von Sam. W. Johnson (Sillim. Journal. XXII. No. 64, pag. 6), welche er von Wm. P. Blake erhielt, stammt der bei den Tefow-Indianern Californiens unter dem Namen „*Panoche*“ beliebte Zucker von einem hohen Schilf, welches längs der Ströme und Sümpfe des Tefowthales reichlich wächst. Die Indianer schneiden das Rohr ab und klopfen über ausgebreiteten Fellen den Zucker ab, machen ihn zu dicken Kuchen und bedecken diesen mit zierlich gewebten Tulé-Matten oder dichtem Binsengeflecht. Der Zucker ist vermischt mit den Bruckstücken von Blättern und Stielen der Pflanze, hat eine weisse oder graue, ins Grünliche ziehende Farbe, die Consistenz des theilweise erhärteten Melassezuckers und einen etwas salzig-süssen Geschmack wegen eines Gehalts an Kochsalz. Unter den bei seiner Auflösung zurückbleibenden Unreinigkeiten finden sich viele Reste von *Aphis* (*green-fly*) und es ist höchst wahrscheinlich, dass diese

kleinen Insecten die Erzeuger des Zuckers sind, der sich während der langen trocknen Jahreszeit anhäufte.

Die zur Untersuchung vorliegende Zuckerprobe war ganz in das umgeschlagene Papier eingesogen, gab beim Auslaugen mittelst warmen Wassers und Eindampfen einen süssen Syrup, der hinterher einen widerlichen bittern und lange anhaltenden Nachgeschmack veranlasste, nicht Krystallisirtes lieferte und sich wie ein Gemisch von Rohr- und Traubenzucker gegen Reagentien verhielt. Inzwischen muss der Zucker während der Zeit bis zur Untersuchung eine Veränderung erlitten haben, wofür sein starker Essiggeruch und eine Notiz des Herrn Blake zeugt, dass sich im Patent-Office der V. St. eine Probe derselben Zuckerart fest und ähnlich dem Ahornzucker befindet. In der That kann man am Ahornzucker eine ähnliche Umwandlung beobachten.

Der *Fichtenzucker* schwitzt in beträchtlichen Mengen aus einer Pinus-Species aus, die reichlich auf den westlichen Abhängen der Sierra Nevada wächst. Er hat die Gestalt runder rauher Klümpchen von $^1/_2$ Zoll und darüber im Durchmesser, die theils weiss, theils braun und fast ganz in Wasser und Alkohol löslich sind. Die durch Beinschwarz entfärbte alkoholische Lösung wird durch Aether getrübt und setzt nach einiger Zeit sternförmige, matte Krystalle ab, welche, mehrmals umkrystallisirt, hart und brüchig, von sehr reinem süssen Geschmack und nur allmählich in heissem Alkohol löslich sind. In den Mutterlaugen häuft sich eine bitter schmeckende Substanz an.

Nachdem sich der Verf. davon überzeugt hatte, dass diese Zuckerart nicht Mannit sei, ersah er aus den inzwischen bekannt gewordenen Untersuchungen Berthelot's (s. dies. Journ. LXVII, pag. 233), dass dieselbe von diesem Chemiker untersucht und Pinit genannt sei. Er unternahm daher nur noch eine Analyse der Substanz und bekam gleichfalls Resultate, welche mit Berthelot's Formel $C_{12}H_{12}O_{10}$ ziemlich gut übereinstimmen.

7) *Guano von den Monks-Inseln oder columbischer.*

Nach A. S. Piggot (Sillim. Amer. Journal. XXII. ptbr. 1856. No. 65, p. 299) kam im Frühjahr 1855 unter m Namen columbischer Guano eine harte, steinige Subnz in den Hafen von Baltimore, deren Abstammungsort n in sorgfältiges Geheimniss hüllte. Allmählich erfuhr n, dass dieser Guano auf den am Eingange des Golfs n Maracaibo befindlichen Scheeren, „los Monges" gennt, auf el Roncador an der Muskitoküste, auf Aves und dern Inseln des caraibischen Meeres vorkommt. Auf s Monges bildet derselbe nach den Aussagen des Capins, der ihn brachte, einen dünnen glänzenden Ueberzug f der Oberfläche, unter welchem der gewöhnliche mexinische Guano, aber oft auch unmittelbar primitives und etamorphisches Gestein liegt. Solch eine Probe letzterer rt hatte der Verf. vor sich, der Ueberzug war 1 Zoll dick. ie Zusammensetzung der käuflichen Waare fand sich so:

Phosphorsäure	41,62
Schwefelsäure	3,65
Chlor	0,5
Kalkerde	33,83
Magnesia	3,27
Sand (hauptsächl. primit. Gestein)	5,34
Organisches (Ammoniaksalze mit 0,23 Ammoniak)	8,62
Wasser, hygroskopisches	2,15
Eisen und Fluor	Spuren
Verlust (Alkalien etc.)	1,47
	100,00

Die Phosphate unterliegen grossen Schwankungen, in er Probe fand sich nur 4,23 p. C. phosphorsaures Eisen-d und eine Spur Magnesia. Freie Phosphorsäure ist nicht vorhanden und lösliche Phosphate nur wenige. Kalk- und Magnesia-Phosphate sind als $(\dot{R}_2\dot{H})\ddot{\ddot{P}}$ ansend, aber nur in der Masse des Gesteins, während die ssern Schichten dreibasisches Kalk- und Magnesiaosphat enthalten. So haben es wenigstens die spätern alysen von Higgins und Bidkell ergeben. Eben so ll die Schwefelsäure im Gestein mit Kalk, in der äussern hicht mit Natron verbunden sein.

Die organische Materie war theils in Salzsäure, theils in Kali löslich und schien zur Kategorie Humus und Quellsäure zu gehören.

Dr. Hayes beschreibt den erhärteten Guano der Monks-Inseln (Sillim. Journ. XXII. No. 65, p. 300) als rund und knotig, härter als Flussspath und von 2,44 spec. Gew. Die sandige Varietät soll aus Körnern von Senfsamengrösse bestehen und liegt unter dem erhärteten. In der Zusammensetzung unterscheiden sich beide nicht wesentlich. Aus dem reichen Gehalt an dreibasischem Phosphat von Kalk und Magnesia schliesst der Verf., dass der Guano aus Fischknochen entstanden sei. Den Uebergang aus dem trocknen in den harten Zustand sucht er dadurch zu erklären, dass Wasser den Guano tränkte, die löslichen Bestandtheile aufnahm und nachher beim Verdunsten von der Oberfläche sich mit den gelösten Salzen durch Capillarität aus dem Innern an die Oberfläche zog; hier verdampfte zuletzt alles Wasser und sein Inhalt verkittete, sich ausscheidend, die trockne Masse zu einer festen, steinharten, welche demnach die äussere Decke bildet und die darunter liegende sandige Schicht vor weiterer Auslaugung durch Wasser schützt.

---

8) *Ueber Ausmittelung von Strychnin.*

Nach einer Mittheilung von W. B. Herapath (*Chem. Gaz.* 1856. No. 336, p. 394) lässt sich eine ungemein geringe Menge von Strychnin noch erkennen, wenn dasselbe in die Jodverbindung übergeführt und in polarisirtem Lichte unter dem Mikroskop beobachtet wird. Man löst das Strychnin in einer Mischung von 1 Th. Weingeist und 3 Th. Wasser, setzt so wenig als möglich Jodtinctur hinzu und stellt nach vorläufigem Erwärmen die Flüssigkeit bei Seite. Beim Abkühlen oder freiwilligen Verdunsten scheidet sich die krystallisirte Verbindung aus. Aus $^1/_{1000}$ Gran wurden durch ihre optischen Eigenschaften unverkennbare Krystalle des Jodstrychnins erhalten.

9) *Ueber unterschwefligsaures Natron-Kupferoxyd.*

Fügt man nach W. Schütte (*Compt. rend. t. XLII.* 1856. No. 26, p. 1267) zu der ammoniakalischen Auflösung eines Kupfersalzes eine stark gesättigte Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so fällt ein violett-blaues Salz nieder; es bildet sich rascher in der Wärme in dem Maasse, als sich das Ammoniak verflüchtigt. Das Salz krystallisirt in kleinen prismatischen Nadeln. Man erhält es auch, wenn man die Lösung des Natronsalzes zu einer Kupfersalzlösung bringt und dann Ammoniak zufügt, oder wenn man eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung mit unterschwefligsaurem Natron behandelt. In den zwei letzten Fällen bildet sich das Salz durch Sauerstoffabsorption aus der Luft, es ist in diesen Fällen, besonders wenn man warme oder sehr concentrirte Auflösungen angewendet hat, von dunklerer Farbe als das nach der ersten Methode erhaltene Salz.

Die Analyse ergab als Bestandtheile ausser der unterschwefligen Säure, Natron, Ammoniak, Kupferoxyd und eine beträchtliche Quantität Kupferoxydul. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich Kupferoxyd und Kupferoxydul gegenseitig ersetzen, was die Verschiedenheit der Farbe des Salzes von verschiedenen Bereitungen und die abweichenden Resultate der quantitativen Analyse erklären würde. Das Salz ist wasserfrei und unveränderlich an der Luft. Bei 100° bräunt es sich, es verliert Ammoniak, aber kein Wasser. In höherer Temperatur entweichen Ammoniak, schwefligsaures Ammoniak und Schwefel; es entsteht eine schwarze Masse, welche Schwefelkupfer und schwefelsaures Natron enthält. Das Salz wird ferner durch kaltes Wasser zersetzt, es ist in warmem Wasser löslich, erwärmt man aber einige Zeit, so fällt alles Kupfer als Schwefelkupfer nieder. Durch Säuren wird es bei gewöhnlicher Temperatur unter Fällung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt, was die Anwesenheit von unterschwefliger Säure beweist.

Die quantitative Analyse hat wegen der leichten Ver-

änderung der Basen und Säuren einige Schwierigkeiten. Schwefel, Kupfer, Natron und Ammoniak wurden auf bekannte Weise bestimmt. Kupferoxyd und Oxydul wurden durch Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Schwefelverbindungen übergeführt, worauf aus deren Analyse die relativen Mengen der Oxyde erschlossen werden konnten.

Als Mittel mehrer Analysen erhielt der Verf.:

NH_3	=	9,897
NaO	=	15,758
S_2O_2	=	47,689
C_2O	=	22,630
CuO	=	4,007
		99,981

Diese Zahlen entsprechen am besten der Formel:

$$4S_2O_2,NaO+3S_2O_2Cu_2O+S_2O_2CuO+4NH_3,$$

welche erfordert:

NH_3	=	8,3
NaO	=	14,9
S_2O_2	=	46,2
Cu_2O	=	25,8
CuO	=	4,8
		100,0

Die Abweichung des gefundenen Gehalts an Kupferoxydul vom berechneten erklärt sich, wenn man berücksichtigt, dass bei Vertretung des Kupferoxyds durch Oxydul 1 Aeq. Kupfer durch 2 Aeq. desselben Metalls ersetzt wird.

Folgende Gleichung hält der Verf. für den einfachsten und rationellsten Ausdruck für die Zusammensetzung dieses Salzes:

$$S_2O_2,NaO+S_2O_2\left\{\begin{matrix}Cu_2O\\CuO\end{matrix}\right\}+NH_3.$$

---

10) *Quecksilbergehalt des silberhaltigen gediegenen Kupfers vom Obern See.*

Hautefeuille erhielt 200 Kilogrm. dieses Minerals um seinen Werth zu bestimmen. Er giebt als Resultat der chemischen Untersuchung (*Compt. rend. t. XLIII*, 1856 No. 3, p. 166) folgende Notizen:

Das Mineral ist mit viel Kalkspath durchwachsen und wurde davon durch verdünnte Salzsäure befreit, welche 0,476 Kilogrm. auszog. Das blos gelegte Kupfer ist mit mehr oder weniger dicken Büscheln von metallischem Silber bedeckt, welche mit grosser Sorgfalt entfernt wurden.

Die Kupferstücken, welche äusserlich und auch im Innern keinen Silbergehalt zeigten, wurden für sich untersucht, sie ergaben einen Gehalt von 0,002 an Silber, während eine Mischung aus sämmtlichen Kupferstücken 0,008 Silber ergab. Der Kupfergehalt ist demnach 138,56 Kilogrm.

Das ausgehaltene Silber wurde auf nassem Wege gereinigt; es enthielt 0,993 Silber. Da seine Lösung nicht völlig klar war und sich das Chlorsilber am Lichte nicht schwärzte, so vermuthete der Verf. die Anwesenheit von Quecksilber, welche sich auch erwies, indem ein mit dem Chlorsilber und etwas Zinn und Salzsäure gekochtes Goldblech sich amalgamirte. Der Verfasser behandelte darauf 0 Grm. dieses Silbers zur Aufsuchung von Quecksilber nach Levol's Methode und fand in der vom Silber befreiten Lösung des essigsauren Quecksilberoxyd-Ammoniaks durch Zersetzung mittelst Zinnchlorür 0,003 metallisches Quecksilber, oder im Ganzen 0,038 Kilogrm. Quecksilber und 10,906 Kilogrm. Silber.

Das Kupfer vom Obern See enthielt demnach:

Kupfer	138,560	Kilogrm.
Silber	10,906	„
Quecksilber	0,038	„
Gangart	50,496	„
	200,000	Kilogrm.

In 1000 Theilen:

Kupfer	0,69280
Silber	0,05453
Quecksilber	0,00019
Gangart	0,25248
	1,00000

11) *Ueber die Gegenwart des Ammoniaks in einigen Mineralwässern*

hat Jules Bouis (*Compt. rend. t. XLII*, No. 26, p. 1269) nach Boussingault's Methode und mit dem Apparate desselben das Ammoniak in verschiedenen natürlichen Wässern bestimmt. (Das Verfahren Boussingault's ist dies. Journ. Bd. LIX, p. 317 ausführlich beschrieben.) Es wurden zuvörderst die warmen Schwefelwässer der Pyrenäen und hauptsächlich solche, welche aus gut charakterisirten plutonischen Gesteinen entspringen, wie z. B. die Quellen von Olette, Amélie-les-Bains, Vernet etc. untersucht. Diese Wässer enthalten eine bedeutende Quantität stickstoffhaltiger organischer Substanzen, die möglicherweise beim Kochen mit Kali zur Bildung von Ammoniak Veranlassung geben könnten. Es wurde deshalb das Kali bei der Destillation durch Kalk oder Magnesia ersetzt und folgende Resultate erhalten:

	Milligrm. Ammoniak in 1 Liter.	Ursprung d. Quelle.
Olette	0,00	Granit.
Amélie-les-Bains	0,00	„
La Preste	0,00	„
Vernet	0,00	„
Cauterets (la Reillère)	0,00	„
Baréges	0,00	„
Eaux-Bonnes	0,53	Nahe bei Serpentin und Steinsalz und Gyps.
Labassère	0,58	Uebergangsschiefer.
Challes, in Savoyen	1,25	Gypshaltige Tertiärgebirge.
Enghien	5,06	„ „
Les Thernes	11,96	„ „

Der Verf. schliesst daraus Folgendes:

1) Die warmen Schwefelwässer enthalten nicht die geringste Spur von Ammoniak, wenn sie direct aus dem Granit entspringen (Olette, Amélie-les-Bains, la Preste, Vernet, Baréges etc.).

2) Die Schwefelwässer, welche man als natürliche nennt, deren Ursprung nicht direct in granitischem Gestein liegt und welche reicher an Chlorverbindungen und Gyps, als die unter 1. genannten sind, enthalten verschiedene Quantitäten Ammoniak (Eaux-Bonnes, Labassère).

3) Die übrigen, in jüngerm Gestein entspringenden Schwefelwässer, deren Gehalt durch die Wirkung der Sulfate auf die organischen Stoffe erklärt werden kann, sind reich an Ammoniak (Enghien, Belleville, Therne etc.)

Es kann also der Schwefelgehalt der Wässer wohl in manchen Fällen, durchaus aber nicht bei allen, aus der Reaction der organischen Stoffe auf die Sulfate erklärt werden.

---

12) *Ueber Synthese von Kohlenwasserstoffen.*

Von Berthelot.

(Compt. rend. t. XLIII, 1856 (No. 4.) p. 236.)

1) Wenn man auf Kupfer bei Dunkelrothgluth eine Mischung von Schwefelkohlenstoff und Schwefel- oder Phosphorwasserstoff einwirken lässt, so bildet sich Wasserstoff, Sumpfgas, C_2H_4, eine nachweisbare Menge ölbildendes Gas und eine Spur Naphtalin.

Die Menge des ölbildenden Gases wird grösser, wenn man ein Gemisch von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd auf Eisen einwirken lässt. In diesem Falle kann die Menge des ölbildenden Gases so steigen, dass sein Kohlenstoff $^1/_{16}$ des Kohlenstoffs vom zersetzten Schwefelkohlenstoff ausmacht.

Das bei diesem Versuch entstandene Sumpfgas konnte durch Anwendung von Lösungsmitteln isolirt werden; das ölbildende Gas wurde in Brom aufgefangen und aus der Bromverbindung wieder abgeschieden, darauf wurde das ölbildende Gas in krystallisirten schwefelweinsauren Baryt und in den charakteristischen Benzoëäther übergeführt.

Es kann somit die Synthese des Alkohols aus seinen Elementen als eine Thatsache angesehen werden, denn

der Schwefelkohlenstoff entsteht durch directes Zusammenbringen von Kohle und Schwefel.

2) Bei der trocknen Destillation des ameisensauren Baryts bildet sich Sumpfgas, ölbildendes Gas, C_4H_4, und Propylen, C_6H_6. Daraus folgt, dass die beiden Carbüre und die correspondirenden Alkohole durch reine Synthese erhalten werden können; denn ich habe früher gezeigt (dies. Journ. LXVIII, p. 146), dass die ameisensauren Salze aus Kohlenoxyd und dass die erwähnten Kohlenwasserstoffe durch Vermittlung von Schwefelsäure oder von Wasserstoffsäuren in die entsprechenden Alkohole umgebildet werden können*) (dies. Journ. LXV, p. 274).

3) Wenn man durch eine dunkelrothglühende Röhre gleichzeitig Kohlenoxyd und gereinigtes Sumpfgas streichen lässt, so erhält man eine kleine Quantität Propylen, C_6H_6. Sumpfgas allein giebt unter denselben Bedingungen kein ähnliches Resultat.

4) Bei der trocknen Destillation des essigsauren Natrons bildet sich ölbildendes Gas, C_4H_4 (sehr wenig), Propylen, C_6H_6, Butylen, C_8H_8, und ein wenig Amylen, $C_{10}H_{10}$. Der in diesen Carbüren enthaltene Kohlenstoff kann $^1/_{20}$ der im essigsauren Salze enthaltenen Menge betragen. Man sieht, dass die essigsauren Salze sich einfach mittelst des aus dem ölbildenden Gase entstandenen Alkohols erzeugen lassen, der sich bei oben beschriebenen Reactionen bildet.

5) Die unter 4. angegebenen Carbüre wurden in Brom aufgefangen und einzeln untersucht, nachdem sie in reinem Zustande aus dem Brom durch folgendes Verfahren wieder entwickelt worden waren. Man erhitzt die Bromverbindung mit Kupfer, Wasser und Jodkalium in einer luftleeren und zugeschmolzenen Röhre auf 250°. Es gelingt auf diese Art leicht, aus den Bromverbindungen das ölbildende Gas, das Propylen etc. zu regeneriren. Lässt man das Kupfer weg, so erhält man die Hydrüre dieser Kohlenwasserstoffe. So liefert z. B. das Bromür des ölbildenden Gases $C_4H_4Br_2$,

*) Das Propylen vereinigt sich direct mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure und bildet die entsprechenden Aether.

das Carbür C_4H_6, das Bromür des Propylens $C_6H_6Br_2$ liefert das Carbür C_6H_8.

6) Nach diesen Thatsachen und den Beziehungen, welche einerseits zwischen den Kohlenwasserstoffen und den Alkoholen, andererseits zwischen den Alkoholen und andern organischen Verbindungen bestehen, kann man die künstliche Bildung einer grossen Anzahl organischer Verbindungen als gelungen ansehen.

---

13) *Ueber die Zusammensetzung der Epidermis der Pflanzen.*

Payen (*Compt. rend. t. XLII.* 1856. No. 25, p. 1193) hat schon früher die constante Anwesenheit beträchtlicher Mengen eines stickstoffhaltigen Körpers und der Kieselsäure in der Epidermis und Cuticula der Wurzeln, Stämme, Blätter, überhaupt in allen äussern Theilen der Pflanzen nachgewiesen. Er hat darauf gezeigt, dass diese, so wie eine Fettart öfters die Einwirkung chemischer Agentien auf die Gewebe verhindern.

Er hat nun aufs Neue in Gemeinschaft mit Vilain und Thiboumery quantitative Analysen gemacht von der Cuticula des Stammes von *Cactus peruvianus* und der Epidermis einer Kartoffelart, genannt *Patraque jaune.* In 100 Theilen der trocknen Substanz wurden gefunden:

	Stickstoff	od. stickstoffhalt. Mat.	Fett	Kieselsäure.	Salze.
Cuticula von Cactus	2,01	13,000	9,09	2,66	6,67
Epidermis d. Kartoffel	1,39	9,035	3,40*)	1,135	10,40**)

Die Cuticula des Cactus enthielt daher in 100 Theilen 68,58 Cellulose, die Epidermis der Kartoffeln in 100 Theilen 76,03 Cellulose.

---

*) Das Fett dieser Epidermis war gelb gefärbt.

**) Die geringe Quantität der Substanz erlaubte nicht, die Kalk- und Alkalisalze darin zu bestimmen, qualitativ wurden Phosphate darin erkannt.

14) *Ueber die Natur des Wollschweisses*

giebt Chevreul (*Compt. rend. t. XLIII.* 1856. (No. 3.) p. 130) in Anschluss an seine früheren Arbeiten über die Wolle einige vorläufige Notizen:

Der Verf. hat im Schweisse des Hammels und in der Alpacawolle beträchtliche Mengen oxalsauren Kalks gefunden, ein um so auffallenderes Resultat, als bekanntlich der Schweiss der Alpaca ziegen sauer, der des Hammels entschieden alkalisch ist. Ferner hat Chevreul auch kieselsaures Kali im Schweisse nachgewiesen. Da möglicherweise beim Eindampfen des Schweisses in Glasgefässen diese, wie Pelouze angegeben hat, angegriffen werden könnten, so sollen die Versuche mit Platingefässen wiederholt werden.

Dieser Notiz fügt der Verf. noch Folgendes bei:

1) Die von ihm im Delphinöle entdeckte Phocensäure, welche nicht verschieden von der Valeriansäure zu sein scheint, findet sich im Schweisse und wird dort begleitet von einer analogen, wahrscheinlich neuen Säure.

2) Der Hammelschweiss enthält eine nicht unbedeutende Menge Chlorkalium, welches sich dadurch auszeichnet, dass es in Oktaëdern krystallisirt, während das im menschlichen Schweisse vorhandene Chlorür, dessen Base, wie man annimmt, Natrium ist, in Würfeln krystallisirt.

3) Ausser anderen Kalisalzen sind im Schweisse namentlich zwei Salze von ganz specieller Constitution vorhanden, sie machen den grössten Theil der Salze des Schweisses aus. Der Verf. konnte aber die Säuren dieses Salzes noch nicht rein erhalten.

4) Der Schweiss des Hammels enthält wenigstens fünf fettartige Materien, von welchen keine Aehnlichkeit mit denen im Fette des Hammels gefundenen hat. Eine davon konnte man krystallisirt erhalten.

XXXV.

Beiträge zur Geschichte der Runkelrüben.

Von

Dr. Alexander Müller.

(Mit zwei lithographirten Tabellen. Tab. I. u. II.)

Die landwirthschaftlich-chemische Untersuchung, durch welche eine Lösung der Frage: *Welchen Einfluss äussert das Abblatten auf den Ertrag und Nahrungswerth der Runkelrüben?* angestrebt wurde (vergl. das Osterprogramm 1854 der Königl. Gewerbschule zu Chemnitz), liess in den Vegetationsverhältnissen der Runkelrüben so interessante Eigenthümlichkeiten erkennen, dass mir diese Pflanze als ein dankbarer Gegenstand eingehenderer Forschung erschien. Besonders auffallend war mir die Verschiedenheit des Aschengehaltes in den Blättern der verschiedenen Cyclen; es lag die Vermuthung nahe, dass mit dieser Verschiedenheit auch eine Verschiedenheit der procentischen Zusammensetzung verbunden sei, und dies zu ergründen war das Ziel vorliegender Arbeit, deren wichtigste Resultate ich hier mittheile, indem ich wegen des Weiteren auf die ausführlichere, in der Zeitschrift für Deutsche Landwirthe erscheinende Abhandlung verweise.

Das Untersuchungsmaterial wurde durch zweimalige Abblattung von Rüben erlangt, welche unter gleichen Verhältnissen gewachsen waren, das erste Mal (A) am 13. September 1855 in vier Abtheilungen; No. 1 enthielt die ältesten Blätter, No. 2 und 3 die folgenden und No. 4 die jüngsten, die Herzblätter; das zweite Mal (B) den letzten October in 7 Abtheilungen, von welchen aber nur vier in die Untersuchung gezogen wurden und zwar No 1, 3, 5 u. 7. Auf den früher entblätterten Rübenpflanzen waren bis zur zweiten Blatternte neue Blätter nachgewachsen, welche im Nachfolgenden als A 5 bezeichnet zu finden sind.

Die absoluten Ernteertäge übergehend gebe ich in

folgender Tabelle den procentischen Gehalt der Blätter an Wasser, Trockensubstanz und Asche.

Die *Abtheilung A* lieferte in 100 Gewichtstheilen Blättern:

In No.	An Wasser.	An Trockensubst.	An Asche.
1	92,55	7,45	1,678
2	91,85	8,15	1,568
3	90,76	9,24	1,268
4	89,32	10,68	1,270
5	88,38	11,62	2,215

No. 1 bis 4 mit Berücksichtigung der absoluten Mengen im Mittel:

	91,61	8,39	1,507
No. 1 bis 5,	91,14	8,86	1,610

Die *Abtheilung B* (No. 1 und 2 waren an der Pflanze vergilbt)

in No. 1	90,81	9,19	2,92
„ 3	90,62	9,38	2,27
„ 5	87,90	12,10	1,85
„ 7	87,38	12,62	1,69
im Mittel	89,59	10,41	2,28

Ueberrechnet man die Aschenmengen auf 100 Gewichtstheile wasserfreier Blätter so lieferte:

Abtheilung A.		Abtheilung B.	
In No. 1	22,53 Th. Asche.	In No. 1	31,82 Th. Asche.
„ 2	19,26 „ „	„ 3	24,16 „ „
„ 3	13,72 „ „	„ 5	15,27 „ „
„ 4	11,91 „ „	„ 7	13,39 „ „
„ 5	19,06 „ „	In Mittel	21,93 „ „
In Mittel 1 bis 4	17,95		
„ 1 bis 5	18,17		

Da die Aschen bedeutende Mengen Kohlensäure, welche in der Pflanze nicht präexistirt, und Chlor, welches während der Veraschung theilweise verflüchtigt wird, enthalten, so möchte es gerathen sein, deren Werthe nach quantitativer Ermittlung von dem oben angeführten Aschengehalt abzuziehen.

Nun fand sich aber in 100 Gewichtstheilen Asche

	Der Abtheilung A.					Der Abtheilung B.			
In No.	1.	2.	3.	4.	5.	No. 1.	3.	5.	7.
Kohlensäure	19,47	18,64	12,53	13,91	6,27	17,20	15,00	12,78	11,78
Chlor	16,48	16,44	19,43	12,28	13,58	17,97	21,07	17,37	15,16

Mit Berücksichtigung des dem Chlor äquivalenten Sauerstoffs führt eine nach obigen Gehalten an Chlor und Kohlensäure vorgenommene Correction zu folgender Tabelle.

100 Gewichtstheile Blätter enthalten an Mineralkörpern

		In Abtheilung A					In Abtheilung B			
No.		1.	2.	3.	4.	5.	No. 1.	3.	5.	7.
Frisch		1,137	1,07	0,92	0,97	1,84	2,00	1,56	1,36	1,30
Wasserfrei		15,27	13,21	9,93	9,12	15,86	21,86	15,73	9,24	8,41
Im Mittel	Frisch			1 bis 4 = 1,05			Frisch = 1,60			
				1 bis 5 = 1,16						
	Wasserfrei			1 bis 4 = 12,49			Wasserfrei = 15,42			
				1 bis 5 = 13,14						

Die mitgetheilten Zahlen liefern als Ergebnisse:

1) dass der *Wassergehalt* von den älteren nach den jüngeren Blattgebilden regelmässig abnimmt, während

2) der *Gehalt an Trockensubstanz* in gleicher Richtung bedeutend wächst;

3) dass die Menge *der Asche* mit aufsteigendem Blattcyclus fällt, vorzüglich bemerkbar bei Berechnung auf Trockensubstanz;

4) dass die nachgewachsenen Blätter A 5 die Reihe der früher geernteten nicht fortsetzen, sondern wiederholen;

5) dass die Blätter von längerer Vegetationsdauer (Abtheilung B) reicher sind an Trockensubstanz und zugleich an Mineralkörpern als die von früherer Wachsthumsperiode geernteten Blätter (Abtheilung A 1 bis 4.)

Für die speciellere Untersuchung der Aschenbestandtheile wurden grössere Mengen Blätter nach Erdmann's Methode in der Muffel vorsichtig verbrannt und die Verbrennungsrückstände verwendet; die Analysen, an deren Ausführung meine Assistenten Mittenzwey (A 2 und 3) und Hesse (B 3 und 5) sich betheiligt haben, lege ich in den beigegebenen zwei graphischen Darstellungen vor, welche ich mit einigen Bemerkungen begleiten will.

1) Die Zusammensetzung der Aschen ist durch den Stand der Blätter sehr bedeutend beeinflusst.

2) Die Gehaltslinien der einzelnen Körper zeigen die bedeutendsten Winkelausbiegungen in der Abtheilung A bei No. 4, in Abtheilung B bei No. 3; die Erklärung dürfte darin liegen, dass A 5 nachgewachsene, B 1 abgestorbene (vergilbte) Blätter gewesen sind.

3) In den unter sich vergleichbaren Aschen A 1 bis 4 und B 3 bis 7 findet eine ziemlich regelmässige Zunahme der Stoffe statt, welche für die Fruchtbildung nothwendig sind, vorzüglich von Kalium und Phosphorsäure, auch von Eisenoxyd und Schwefelsäure, während die Stoffe Natrium, Kalk, Magnesia, Mangan, Kieselsäure mehr oder weniger zurücktreten; auch Kohlensäure und Chlor nehmen bedeutend ab; der den Alkalien äquivalente Sauerstoff bleibt ziemlich constant.

4) In der Asche A 5 bemerken wir fast durchgehends eine Umkehr der Gehaltslinien, woraus man folgern muss, dass die nachgewachsenen Blätter die Function der geraubten nicht fortsetzen, sondern mehr wiederholen sollen; eine eigentliche Reproduction.

5) Für die Aschen der Blätter B 3 bis 7 gilt fast genau das über die Aschen A 1 bis 4 Bemerkte.

6) Die Blätter B 1 scheinen ihrer Asche nach einen rein physiologischen Tod erlitten zu haben; die nächstfolgenden Blätter haben ihnen von brauchbaren anorganischen Nahrungsmitteln so viel als möglich entzogen, darunter vorzüglich Alkalien und Kalk; letzteren vielleicht nur wegen der ungemeinen Kalkarmuth des Ackerlandes; dagegen wenig Phosphorsäure, indem diese vielleicht durch die gewaltigen Mengen Magnesia zu schwer löslich geworden ist.

7) Eine Vergleichung der Aschen B 3 bis 7 mit den Aschen A 1 bis 4 giebt keinen recht hervortretenden Unterschied, so dass man schliessen möchte, es sei in der Zwischenzeit beider Ernten die Entwicklung der Pflanzen nur wenig vorgeschritten.

8) Eine Wiederholung obiger Analysen mit neuem Material wird theils dem Gegenwärtigen Bestätigung bringen müssen, theils mit eingehenderer Sorgfalt den Gehalt

Blätter an Schwefel, Phosphor, Chlor, Kieselsäure, n und Mangan zu bestimmen haben; eine Berücksich- ng der organischen Körper wird gleichfalls interessante ultate liefern.

XXXVI.

eber einige Naphtyl- und Phenyl-Derivate.

Von

Hugo Schiff.

(Auszug aus des Verf. Inauguraldissertation, Göttingen 1857.)

Die folgenden Untersuchungen betreffen:

I. einige Derivate des Naphtylamins;

II. das Benzonitril;

III. die Benzaminsäure;

bei ich hie und da Einzelnes berührt habe, was auf end eine Weise damit zusammenhängt.

Die Formeln sämmtlicher Verbindungen habe ich so schrieben, dass sie in Dampfform, 4 Volumina entspre- en. Nachdem es jetzt von fast sämmtlichen Chemikern erkannt ist, dass der Kohlenstoff vom Aequivalentge- ichte 6 nur zu paaren Zahlen in Verbindungen vorkommt, cheint es, schon der kleineren und leichter im Gedächt- iss zu behaltenden Zahlen wegen, angemessen das Aequi- alentgewicht des Kohlenstoffs zu verdoppeln und dasselbe (=12=2C) zu schreiben. Eine Folge hiervon ist, dass auch ie Formel der Kohlensäure und sämmtlicher vom Radikal Car- onyl ($\overline{C}O_2$) sich ableitenden Verbindungen verdoppelt werden uss. Für die zweibasische Natur der Kohlensäure und aher für diese Verdoppelung ihrer Formel spricht übri- ens auch ihre Neigung saure und Doppelsalze zu bilden, owie der Umstand, dass sie eine vom Typus $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ de- virende Aminsäure und eine Aethersäure bildet, welche tztere Verbindungen nur den mehr basischen Säuren zu-

kommen. Nach neueren Untersuchungen sollen Carbamid und Harnstoff identisch sein, der Harnstoff enthält aber zwei Aeq. Kohlenstoff (vom Aeq.gw. 6). Endlich glaube ich noch einen physikalischen Grund zu Gunsten einer Verdoppelung des Kohlenstoffäquivalents anführen zu können. Nach den Untersuchungen von Dulong und Petit welchen wir die Kenntniss der Beziehungen verdanken, die zwischen den Molekülen der chemisch einfachen Körper und deren specifischen Wärme stattfinden, erhalten wir durch Multiplication der (in Sauerstoffzahlen ausgedrückten) Mischungsgewichte mit der specifischen Wärme constant eine Grösse, welche von der Zahl 37, oder einem einfachen Multiplum derselben nicht bedeutend abweicht. Wenngleich nun auch die specifische Wärme nicht zu einer genauen Bestimmung des Mischungsgewichtes dienen kann, so verdient es doch bemerkt zu werden, dass der Kohlenstoff (nächst dem Sauerstoff, der mit dem Aeqgw. 8 jedoch auch stets in paarer Atomzahl vorkommt und dessen Aequivalent vielleicht ebenfalls verdoppelt werden muss) das einzige Element ist, bei welchem dieses Produkt kleiner als 37 ist und zwar gerade die Hälfte — 0,242. 75 = 18,15 — beträgt. Um nun hier eine Analogie mit den meisten übrigen Elementen herzustellen, müsste das Kohlenstoffäquivalent verdoppelt werden.

Die Formeln der Eisen- und Chromoxydsalze habe ich so geschrieben, dass dieselben mit den Formeln der anderen Salze im Einklange stehen. Indem Gerhardt diese Aenderung der Berzelius'schen Formel vorschlug, hat er nicht „ein anderes Metall" in diesen Salzen angenommen, er hat einfach die bisherige Formel auf ein Drittel, auf ein Aequivalent Säure im Salze, oder Sauerstoff im Oxyde reducirt und wenn er um Brüche zu vermeiden, $\dot{Fe}\ ^2/_3$ mit fe bezeichnet, so tastet er damit gewiss nicht die Heiligthümer der Wissenschaft an, wie sich Kolbe (Lehrbuch der organischen Chemie Bd. I. pag. 52) hierüber ausdrückt. Uebrigens ergiebt eine nähere Betrachtung dass diese Aenderung ganz gerechtfertigt ist. Zerlegen wir ein Eisenoxydulsalz mittelst einer stärkeren Base z. B. Kali, so wird für je ein Aeq. Kalium, ein Aeq. Eisen aus-

geschieden. In den Eisenoxydulsalzen ist also ein Aeq. Kalium (= 39,2) äquivalent einem Aeq. Eisen (= 28). Anders verhält es sich aber bei den Eisenoxydsalzen. Versetzen wir ein solches mit Kali, so wird nicht für je ein Aequivalent, sondern erst für je $1^1/_2$ Aeq. Kalium ein Aeq. Eisen abgeschieden. Mithin ist in den Eisenoxydsalzen $1^1/_2$ Ka äquivalent 1 Fe oder 1 Ka = $^2/_3$ Fe = 18,66 = fe. Dasselbe wird durch das von Faraday aufgestellte elektrolytische Gesetz, dass die durch einen gleich starken Strom in derselben Zeit frei werdenden Mengen der verschiedenen Elemente ihren Mischungsgewichten proportional seien, dargethan. Ein Strom, der in einer bestimmten Zeit einen Theil Wasserstoff frei macht, elektrolysirt in derselben Zeit aus einem Eisenoxydulsalz 28, und aus einem Eisenoxydsalz 18,66 Theile Eisen. Diese Mengen verhalten sich aber wie die betreffenden Mischungsgewichte. Wenn wir also das schwefelsaure Eisenoxydul mit $S_2Fe_2O_8$, das Oxydsalz mit $S_2fe_2O_8$ bezeichnen (und ähnlich verhält es sich bei anderen Metallen), so ist das Mengenverhältniss der Constituenten zu einander dasselbe, wie in den früheren Formeln; die Weise jedoch, wie dieses Verhältniss ausgedrückt wird, lässt die Uebersichtlichkeit, Gleichförmigkeit und Einfachheit der Formeln, so wie der die Zersetzungen andeutenden Gleichungen bedeutend gewinnen.

Ich bemerke noch, dass nachstehende Untersuchungen unter der Leitung des Herrn Professor Limpricht begonnen und im Laboratorium des Herrn Obermedicinal-Rath Wöhler beendigt wurden, und erlaube mir, beiden Herren für ihre gütige Unterstützung meinen herzlichsten Dank zu sagen. S.

I. Ueber einige Derivate des Naphtylamins.

Die classischen Untersuchungen, die besonders Hofmann in den letzten zehn Jahren als „Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen" veröffentlicht hat, ermöglichen es uns mit fast untrüglicher Gewissheit vorauszubestimmen, welche Vorgänge bei der Einwirkung verschiedener Körper auf dieselben statthaben werde. Eine grosse Anzahl organischer Basen sind in dieser Hinsicht bereits untersucht und hierdurch die Wissenschaft mit einer grossen Menge neuer und für das Verständniss der bei den chemischen Processen vorgehenden Umsetzungen, sehr wichtiger Verbindungen, bereichert worden.

Unter den bis jetzt noch nicht näher studirten organischen Basen ist es besonders das von Zinin zuerst dargestellte Naphtylamin, welches eine genauere Untersuchung verdiente.

Die neuerdings von Béchamp (*Ann. de chim. et de phys.* (3.) XLII, p. 186) angegebene Methode zur Darstellung der Amidbasen aus deren Nitroverbindungen mittelst Eisen und Essigsäure, nach der allgemeinen Formel:

$$\text{Base}\left\{\begin{matrix}-\text{H}\\+\text{NO}_4\end{matrix}\right\} + 4\text{Fe} + 6\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_4 = \text{Base}\left\{\begin{matrix}-\text{H}\\+\text{NH}_2\end{matrix}\right\} + 6\text{C}_2\text{H}_3\text{feO}_4 + 4\text{HO}.$$

veranlasste mich, eine grössere Menge dieses interessanten Körpers darzustellen und dessen Verhalten gegen verschiedene Reagentien näher zu untersuchen.

Behufs der Darstellung wurde Nitronaphtalin, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_4$ (welches man zu diesem Zwecke nicht erst aus Weingeist umkrystallisiren, sondern nur durch Waschen mit Wasser von anhängender Salpetersäure befreien braucht) in der Reibschale mit der entsprechenden Menge von Eisenfeilspähnen innigst gemischt und in einer Retorte von der zehnfachen Capacität mit verdünnter Essigsäure bis zur Breiconsistenz versetzt. Die Reaction tritt nach kurzer Zeit von selbst ein; man kann dieselbe aber auch durch sehr gelindes Erwärmen befördern. Sobald die Reaction beginnt, entfernt man das Feuer und richtet den Hals der

torte nach oben, damit das sich stark aufblähende Gesch den Hals nicht verunreinige. Nachdem die Reaction rüber ist, destillirt man die überschüssige Essigsäure, lche stets etwas Naphtylamin aufgelöst enthält, ab, lässt e Retorte erkalten und giebt ziemlich concentrirte Kalige zu. Man lässt nun am Besten einige Stunden hen, damit die Masse völlig von der Kalilauge durchungen werde und umgiebt dann den ganzen Bauch der torte mit Kohlen, das freigewordene Naphtylamin fängt i 300° an überzudestilliren und wird in einer gutgehlten Vorlage aufgefangen; es ist zweckmässig, etwas ncentrirte Essigsäure in dieselbe zu geben, damit die ergehenden Naphtylamindämpfe sogleich von derselben bunden werden. Sobald nichts mehr übergeht, kocht an den Inhalt der Vorlage mehrmals mit verdünnter sigsäure aus — es geht stets etwas unzersetztes Nitrophtalin mit über — filtrirt und fällt aus dem Destillat rch Kali das Naphtylamin. Auf diese Weise erhält man in der Gestalt weisser Flocken, welche die Flüssigkeit lchig trüben und sich erst nach mehrstündigem ruhigen ehen zu langen Nadeln umbilden. Diese Nadeln färben h, eben so wie alle Naphtylaminsalze in Berührung mit r Luft und dem Lichte ausgesetzt, gelb, später roth und dlich braun. Bei vorsichtigem allmählichen Erhitzen sst sich das Naphtylamin sublimiren; man erhält es nn in langen seidenglänzenden Nadeln, welche sich nur nn färben, wenn man sie längere Zeit an der Luft oder Sonnenlichte liegen lässt. Ein Präparat der Base und s Chlorsalzes, welche durch Sublimation gereinigt sind, wahre ich bereits über ein Jahr vor Luft und Licht gehützt auf, ohne dass eine bedeutende Färbung stattgenden hätte. Die Verbindung hat die empirische Formel $_{10}H_9N$ und die rationelle:

$$N\begin{cases}C_{10}H_7\\H\\H\end{cases}$$

Das nach dieser Methode erhaltene Naphtylamin wurde nn zur Darstellung folgender Körper verwendet.

Aethylnaphtylamin.

Ein Kölbchen, in welchem sich ein Gemisch von gereinigtem Naphtylamin und überschüssigem Bromäthyl befindet, wird derart an das untere Ende eines Liebig'schen Kühlapparats befestigt, dass alle sich im Rohre verdichtenden Dämpfe wieder in das Gefäss zurückfliessen müssen. Die Temperatur wird auf etwa **40 — 50°**, dem Siedepunkte des Bromäthyls, erhalten. Nach einigen Stunden ist der Inhalt in eine rothbraune Masse umgewandelt, wovon man das überschüssige Bromäthyl abdestillirt und dann die Masse mehrmals mit siedendem Wasser auszieht. Beim Erkalten der heiss filtrirten Auszüge scheidet sich die Bromverbindung der neuen Base in concentrisch gruppirten kleinen Nadeln ab, sie sind durch Umkrystallisiren von blass rosenrother Farbe zu erhalten. Es ist mir nicht gelungen, eine völlig weisse Verbindung darzustellen, indessen scheint diese geringe Färbung, welche bei organischen Verbindungen selten zu vermeiden ist, auf das Resultat der Analyse nicht von grossem Einfluss zu sein.

Schliesst man Naphtylamin mit Bromäthyl in eine Glasröhre ein und lässt bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ruhig stehen, so zeigen sich nach einigen Tagen wenige Krystalle, nach etwa 14 Tagen ist fast die ganze Röhre mit Krystallen der Bromverbindung erfüllt.

Das *Bromäthylnaphtylammonium*, dessen Bildung sich einfach nach der Gleichung:

$$N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}+\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}=N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}Br.$$

erklärt, ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich; in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether löst es sich ziemlich leicht und ist daraus in kleinen Nadeln krystallisirt zu erhalten. Es färbt sich weniger leicht als das Naphtylamin. Bei der damit vorgenommenen Brombestimmung ergaben:

0,3385 Grm. Substanz. — **0,252** AgBr = **0,1068** Br.

12C	144	57,14	
14H	14	5,56	
1N	14	5,56	
1Br	80	31,74	31,55
$C_{12}H_{14}NBr$	252	100,00	

Das *Jodäthylnaphtylammonium* wurde aus Naphtylamin und Jodäthyl erhalten. In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist es dem Bromsalze ziemlich gleich, ist jedoch viel leichter zersetzbar als dieses. Es krystallisirt in glänzenden vierseitigen Prismen.

0,185 Grm. desselben ergeben **0,145** AgJ = **0,0783** J.

12C	144	48,16	
14H	14	4,68	
1N	14	4,68	
1J	127	42,48	42,32
$C_{12}H_{14}NJ$	299	100,00	

Eine Lösung des Bromsalzes gab mit Kalilauge einen weissen käsigen, nach einiger Zeit zu Nadeln gestehenden Niederschlag, welcher sich bald färbte. Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob dies die abgeschiedene Imidbasis, das Aethylnaphtylamin sei, wurden folgende Versuche angestellt.

Ein Theil des ausgeschiedenen Niederschlags wurde in heisser verdünnter Salzsäure gelöst. Beim Erkalten wurden röthliche seidenglänzende Nadeln erhalten, welche in Wasser, leichter in Alkohol und Aether löslich waren. Es wurden zwei Chlorbestimmungen damit vorgenommen.

I. **0,322** Grm. gaben **0,254** AgCl = **0,062** Cl.
II. **0,374** „ „ **0,300** „ = **0,073** Cl.

Diese Chlorgehalte stimmen nicht für Chlornaphtyläthylammonium, welches **16,9** p. C. verlangen würde, sondern für Chlornaphtylammonium, wie aus Folgendem zu ersehen ist:

			I.	II.
10C	120	66,88		
10H	10	5,57		
1N	14	7,78		
1Cl	35,5	19,77	19,3	19,5
$C_{10}H_{10}NCl$	179,5	100,00		

Ein weiterer Theil des Niederschlags wurde mit Bromäthyl auf die früher beschriebene Weise behandelt und die erhaltene Masse mit heissem Wasser ausgezogen. Es wurden pfirsichrothe sphärisch gruppirte Nadeln erhalten.

0,204 Grm. derselben gaben 0,152 AgBr = 0,0647 Br = 31,72 p. C.

Dies stimmt für Bromäthylnaphtylammonium. Bromdiäthylnaphtylammonium, welches bei Einwirkung von Bromäthyl auf Aethylnaphtylamin, wahrscheinlich entstanden wäre, würde 28,5 p. C. Brom verlangen.

Eine dritte und letzte Portion des Niederschlags wurde mit Jodäthyl behandelt. Es resultirte eine harzige, nach dem Trocknen über Schwefelsäure leicht pulverisirbare weisse Masse, welche mit Stärkekleister die Reaction auf Jod gab. Bei der Bestimmung des Jodgehalts ergaben:

0,460 Grm. 0,419 AgJ = 0,226 J = 40,36 p. C.

Jodäthylnaphtylammonium fordert 42,32 p. C. Jod. Ich hatte daher ein Jodsalz, welches bereits zum Theil zersetzt war, vor mir.

Aus diesen drei Versuchen geht hervor, dass der mit Kali erhaltene Niederschlag nichts anderes als Naphtylamin war, und dass also aus den Aethylnaphtylaminsalzen die Base durch Kali nicht abscheidbar ist.

In der Gleichung:

$$N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}Br + \left\{\begin{matrix}Ka\\H\end{matrix}\right\}O_2 = N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2 + \left\{\begin{matrix}Ka\\Br\end{matrix}\right.$$

möchte vielleicht ein Ausdruck für die hier statthabende Zersetzung zu finden sein.

Versuche, welche zum Zwecke hatten, Aethylnaphtylaminsalze aus dem Bromäthylnaphtylammonium darzustellen, führten zu keinem Resultat.

Bei der Behandlung des Naphtylamins mit Jodmethyl, um ein Jodmethylnaphtylammonium darzustellen, erhielt ich eine schmierige Masse, welche weder aus Wasser, noch aus Alkohol, noch Aether krystallisiren wollte und auf deren weitere Untersuchung ich daher verzichtete. Ich zweifle indessen nicht daran, dass die anderen Alkoholradikale eben so gut wie das Aethyl in das Naphtylamin

eingeführt werden können. Ein Versuch zur Darstellung von Phenylnaphtylamin aus Naphtylamin und Anilin, wobei ein Aeq. Ammoniak hätte austreten müssen, gab ebenfalls ein negatives Resultat. Weder beim Erhitzen in zugeschmolzener Röhre im Oelbade, noch bei Destillation in einer Retorte, trat Einwirkung ein. Das Anilin destillirte unverändert über.

Naphtylharnstoff.

Es wurde versucht, ähnlich der Bildungsweise des gewöhnlichen Harnstoffs aus schwefelsaurem Ammoniumoxyd und cyansaurem Kali, einen Harnstoff darzustellen, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch die Atomgruppe $C_{10}H_7$, Naphtyl, substituirt wäre, also einen Harnstoff von der Formel:

$$C \left\{ \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H_3 \end{matrix} \right\} N_2O_2.$$

Zu diesem Zwecke wurde schwefelsaures Naphtylamin mit einer gesättigten Lösung von cyansaurem Kali einige Zeit digerirt, filtrirt, das Filtrat im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Dieser Auszug hinterliess bei langsamer Abdunstung lange Nadeln von sammtartigem Ansehen, welche die Reaction auf Naphtylamin gaben und mit Oxalsäure und Salpetersäure krystallinische Niederschläge bildeten. Da ich wegen des abnormen Aussehens und der betreffenden Reaction glaubte, das gewünschte Präparat vor mir zu haben, so nahm ich zu einer vorläufigen Bestimmung des Stickstoffgehalts wie gewöhnlich 15 C. C. einer Schwefelsäure, welche so titrirt war, dass gerade 1 C. C. derselben 0,00288 Stickstoff entsprach. — 0,179 Grm. Substanz, welche ich zur Analyse nahm, hätten also diese 15 C. C. etwa zu $^2/_3$ sättigen müssen. Nach beendigter Verbrennung zeigte sich jedoch, dass die Schwefelsäure gänzlich mit Ammoniak gesättigt war. Ich machte daher noch eine Analyse der Oxalsäure-Verbindung:

0,437 Grm. gaben 0,285 schwefelsauren Kalk = 0,118 CaO = 0,151 Oxalsäureanhydrid = 34,55 p. C.

Die Formel für den gewöhnlichen oxalsauren Harnstoff verlangt 34,28 p. C. — Es war demnach gewöhnlicher Harnstoff, der sein abnormes Aussehen der kleinen Menge mechanisch beigemengten Naphtylamins verdankt. Ich untersuchte nun den in Weingeist ungelöst gebliebenen Theil. Derselbe gab bei der Sublimation noch eine kleine Menge schwefelsäurefreien Naphtylamins. Die rückständige geschwärzte Masse wurde zur Verbrennung der Kohle geglüht, wobei ein anorganischer Rückstand blieb, welcher sich als schwefelsaures Kali auswies. Hiernach scheint es mir, dass die Gleichung:

$$S_2\left\{\begin{matrix}H\\ C_{10}H_{10}N\end{matrix}\right\}O_8 + CNKaO_2 + 2HO =$$

$$CH_4N_2O_2 + N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\ H_2\end{matrix}\right. + S_2Ka_2O_8 + CO_4$$

wohl einen Aufschluss über die hier stattgehabte Umsetzung geben dürfte.

Da nun der verlangte Harnstoff auf dem angegebenen Wege nicht zu erhalten war, so wurde dessen Darstellung noch auf eine andere Weise versucht und diese liess mich wirklich zum gewünschten Ziele gelangen. Eine Lösung von Naphtylamin in wasserfreiem Aether wurde mit (durch Erhitzen von Cyanursäure dargestelltem) Cyansäuregas gesättigt und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Ich erhielt glänzende Blättchen, welche in Wasser und Alkalien unlöslich waren und durch Säuren zersetzt wurden. Eine Lösung derselben in Alkohol, welche einige Zeit erhitzt und dann in gelinder Wärme verdunstet wurde, setzte platte glänzende biegsame Nadeln an. Dieselben waren kaum in Wasser, wenig in Aether, aber sehr leicht in Alkohol löslich. Eine concentrirte weingeistige Lösung derselben gab mit einer ebenfalls concentrirten Oxalsäurelösung eine krystallinische Verbindung. Eine mit Salpetersäure versetzte Lösung wurde unter Gasentwicklung zersetzt, wobei sich die salpetersaure Flüssigkeit blutroth färbte. Die Substanz konnte ungeachtet eines mehrmaligen Umkrystallisirens doch nur von gelber Farbe erhalten werden, so dass es fast den Anschein hat, als ob dies die

ihr eigenthümliche Farbe wäre. Bei der damit vorgenommenen Elementaranalyse ergaben:

0,212 Grm. Substanz **0,548** Kohlensäure und **0,104** Wasser.

0,099 Grm. Substanz **0,0142** Stickstoff.

		Berechn.	Gefund.
11C	132	70,96	70,75
10H	10	5,38	5,45
2N	28	15,05	14,35
2O	16	8,61	9,45
$C_{11}H_{10}N_2O_2$	186	100,00	100,00

Bei der Stickstoffbestimmung findet sich eine Differenz von **0,70** p. C. (berechnet **15,05**, gefunden **14,35**). Auf den Grund hiervon werde ich später zurückkommen. Ich hatte leider zu wenig Material zu einer weiteren Untersuchung dieses Harnstoffs, da mir eine zweite in Arbeit genommene Portion durch Zersetzung der Cyansäure verunglückte.

Sollten die Versuche Natanson's (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, p. 287), welche eine Identität von Harnstoff und Carbamid darzuthun scheinen, ihre Bestätigung erhalten, so käme dem gewöhnlichen Harnstoff die rationelle Formel $N_2\left\{\begin{matrix}CO_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$ und demnach dem Naphtylharnstoff die Formel $N_2\left\{\begin{matrix}CO_2\\H.C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right.$ zu. Das von Delbos (*Ann. de Chim. et de phys.* (3) XXI, p. 68) dargestellte Dinaphtylcarbamid wäre alsdann ein Harnstoff mit zwei durch Naphtyl vertretenen Wasserstoffäquivalenten. — Es verdient bemerkt zu werden, dass gewöhnlicher Harnstoff gegen Wasser in hoher Temperatur, oder beim Kochen mit Säuren oder Alkalien, so wie auch bei Einwirkung entamidirender Mittel, wie salpetriger Säure oder Chlor, sich ganz wie ein Amid der Kohlensäure verhält.

Bromnaphtylammonium.

Versetzt man eine concentrirte weingeistige Lösung von schwefelsaurem Naphtylamin mit einer äquivalenten Menge einer ebenfalls concentrirten Lösung von Brom-

kalium oder von Brombaryum, so scheidet sich im ersteren Falle nach kurzer Zeit, im letzteren sogleich ein krystallinischer Niederschlag aus; derselbe besteht aus dem schwefelsauren Salz, der mit dem Brom verbunden gewesenen Base. Die gefärbte Lösung hinterlässt bei langsamem Eindunsten einen krystallinischen Rückstand, welcher leicht in Alkohol, weniger leicht in kaltem Wasser löslich ist. — Die sonstigen Löslichkeits- und anderen Verhältnisse dieses Salzes konnte ich nicht näher untersuchen, da ich die kleine Quantität, welche mir nach der Reinigung übrig blieb, zur Bestimmung des Bromgehalts verbrauchte.

0,228 Grm. ergaben 0,190 AgBr = 0,081 Br.

10C	120	53,57	
10H	10	4,46	
1N	14	6,25	
1Br	80	35,72	35,53
$C_{10}H_{10}NBr$	224	100,00	

Die Bildungsweise dieses Salzes durch wechselseitige Zersetzung erklärt sich nach der Gleichung:

$$S_2\left\{\begin{matrix}C_{10}H_{10}N\\H\end{matrix}\right\}O_8 + KaBr = N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right\}Br + S_2(KaH)O_8.$$

Jodnaphtylammonium. Schwefelsaures Naphtylamin mit einer Jodkaliumlösung versetzt, gab einen Niederschlag von schwefelsaurem Kali. — Die alkoholische Lösung hinterliess eine harzige Masse. Sie gab die Reaction auf Jod und verbrannte ohne Rückstand. Schon bei dem Versuch, die Masse in heissem Wasser zu lösen, wurde sie zersetzt.

Nitronaphtylamin.

Durch Behandlung von Binitronaphtalin mit Schwefelwasserstoff erhielt Laurent das Nitronaphtylamin als eine rothe Substanz.

Giebt man zu Salpeterschwefelsäure Naphtylamin in kleinen Antheilen, so tritt starke Reaction ein, indem sich das Gemisch ganz dunkelgrün färbt. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich gelbrothe Flocken aus, welche

wahrscheinlich Nitronaphtylamin sind. Diese Flocken sind in Wasser und Salzsäure unlöslich, in Weingeist, Schwefelsäure, Salpetersäure und Kali lösen sie sich mit rother Farbe; durch Zusatz von Wasser zu diesen Lösungen werden sie wieder abgeschieden, ebenso aus der kalischen Lösung bei Neutralisation.

Mit Eisen und Essigsäure lassen sich daraus braune Flocken einer Base erhalten, deren Reaction und Löslichkeitsverhältnisse mit denen des von Zinin dargestellten Azonaphtylamins $N_2\left\{\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_4\end{matrix}\right.$ *) übereinstimmten.

*) Die in den letzten Wochen durch die Darstellung des Glycolalkohols von Wurtz angeregte Entdeckung, dass die Radikale mit der Abnahme von Wasserstoff eine Vergrösserung der Basicität verbinden, klärt uns wieder über eine grosse Anzahl von Erscheinungen auf, so z. B. auch in Betreff der Constitution der Semi-Amine (Azo-Amine Gerh.). Wie aus Folgendem ersichtlich, ist äquivalent:

	1 H.		2 H.	
In der Aethylgruppe:	C_2H_5	Aethyl	C_2H_4	Aethylen.
In der Propylgruppe:	C_3H_7	Propyl	C_3H_6	Propylen.
In der Phenylgruppe:	C_6H_5	Phenyl	C_6H_4	Phenylen.
In der Naphtylgruppe:	$C_{10}H_7$	Naphtyl	$C_{10}H_6$	Naphtylen.

Im Phenylamin und Naphtylamin sind nun die einbasischen, im Azophenylamin (Semibenzidam) und im Azonaphtylamin die zweibasischen Radikale enthalten. Es deriviren von:

	NH_3		N_2H_6	
In der Phenylgruppe	$N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right.$	Anilin	$N_2\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\H_4\end{matrix}\right.$	Azophenylamin.
In der Naphtylgruppe	$N\left\{\begin{matrix}C_{10}H_7\\H_2\end{matrix}\right.$	Naphtylamin	$N_2\left\{\begin{matrix}C_{10}H_6\\H_4\end{matrix}\right.$	Azonaphtylamin.

Endlich werden wir noch aufgeklärt darüber, warum die Biaminsäuren der einbasischen Säuren des Säurecharakters entbehren. Wie später gezeigt wird, entsprechen die Aminsäuren der einbasischen Säuren dem Typus $\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\Big\{O_2$; sie besitzen also noch ein vertretbares Wasserstoffäquivalent. Bei den Biaminsäuren ist aber auch dieses im Typus durch NH_4 vertreten; sie entsprechen also der Grundform $\begin{matrix}NH_4\\NH_4\end{matrix}\Big\{O_2$, und daher kommt es, dass diese sogenannten Säuren keine sauren, sondern nur basische Eigenschaften besitzen. Die Aminsäuren enthalten das einbasische, die Biaminsäuren das zweibasische Radikal, wie dies beispielsweise an der Benzoësäure ersichtlich ist:

Farbige Reactionen des Naphtylamins und Oxynaphtylamins.

Zuvörderst muss ich hier auf die Differenz bei der Stickstoffbestimmung des Naphtylharnstoffs zurückkommen. Die Stickstoffbestimmung wurde mit einer abgemessenen Menge Schwefelsäure von bekanntem Gehalt ausgeführt. Als nach beendigter Verbrennung zu der mit Lakmus gerötheten Flüssigkeit titrirte Natronlauge zugegeben wurde, färbte sich die Flüssigkeit immer röther und zuletzt ganz purpurroth, so dass die alkalische Reaction mit Lakmuspapier ausgemittelt werden musste. Hierbei wurde wahrscheinlich etwas zu viel Natronlauge zugesetzt. — Die Differenz berechnet sich auf etwa 0,3 C. C., woher auch die Differenz bei der Analyse rühren mag. Ein zweiter hiermit in Beziehung stehender Fall kam mir bei der verunglückten Portion des Naphtylharnstoffs vor. Der Aether mochte vielleicht noch etwas Wasser enthalten haben, so dass sich die eingeleitete Cyansäure zersetzte. Beim Verdunsten der rothen ätherischen Lösung blieb eine purpurfarbige syrupartige Masse, welche durch Säuren violett gefärbt wurde, während Alkalien die rothe Farbe wieder zum Vorschein brachten. Durch Tränken von Löschpapier

Benzoësäure

(Phenylameisensäure) $\overset{H}{\underset{H}{\}}}\overset{\text{Ċ}(\text{Ċ}_6\text{H}_5)\text{O}_2}{\}}\text{O}_2$ entspricht $\overset{H}{\underset{H}{\}}}\text{O}_2$

und enthält $\text{Ċ}_6\text{H}_5 = 1\text{H}$.

Benzaminsäure

(Phenylcarbamins.) $\overset{H}{\underset{H}{\}}}\overset{\text{NH}.\text{Ċ}_6\text{H}_5.\text{ĊO}_2}{\}}\text{O}_2$ entspricht $\overset{NH_4}{\underset{H}{\}}}\text{O}_2$

sättigt Basen und enthält $\text{Ċ}_6\text{H}_5 = 1\text{H}$.

Bibenzaminsäure

(Phenylêncarbammoniumoxyd) $\text{N}_2\left\{\begin{matrix}\text{Ċ O}_2\\ \text{Ċ}_6\text{H}_4\\ \text{H}_4\end{matrix}\right\}\text{O}_2$ entspricht $\overset{NH_4}{\underset{NH_4}{\}}}\text{O}_2$

sättigt Säuren und enthält $\text{Ċ}_6\text{H}_4 = 2\text{H}$.

Es ist Voit nicht gelungen, die Bibenzaminsäure an Basen zu binden. Er erhielt nur Verbindungen, worin die sogenannte Säure die Rolle der Basis spielte und *zwei* Aequivalente Säure sättigte. Die zweibasische Oxyphensäure $\overset{\text{Ċ}_6\text{H}_4}{\underset{H_2}{\}}}\text{O}_4$ scheint der, dem Glycolalkohol analoge Phenylênalkohol zu sein.

mit der weingeistigen Lösung erhielt ich ein Reagenspapier, welches gerade die entgegengesetzten Reactionen wie das Lakmuspapier darbietet. Sollten diese Farbenreactionen nicht mit der Verwandtschaft der Naphtalinverbindungen mit den Farbstoffen des Krapps in irgend einer nahen Beziehung stehen? Sacc hat bereits früher beobachtet, dass mit Krapptinctur gefärbtes Papier durch Säuren violett, durch Alkalien gelb gefärbt wird. Es ist bekannt, dass die rothe Farbe des Krappfarbstoffs durch Alkalien bedeutend erhöht wird und dass diese rothe Farbe durch Säuren einen bläulichen Schein annimmt.

Ein Körper, welcher obige Farbenreactionen zeigt und krystallisirt zu erhalten ist, wurde von Church und Perkins durch Behandlung von Naphtylamin mit salpetriger Säure erhalten. Seine Zusammensetzung ist $C_{10}H_8(NO_2)N$. Auch andere Forscher haben uns mit farbigen Naphtalinderivaten bekannt gemacht. So will Laurent durch Erwärmen von Naphtalin mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure eine schön carminroth gefärbte Substanz, *Carminaphte*, erhalten haben. Ferner berichtet Laurent von einer Substanz, welche bei trockner Destillation von Nitronaphtalin mit Kalk oder Baryt erhalten werden soll und von ihm *Naphtase* genannt wurde. Eine geringe Menge davon soll hinreichen, eine grosse Menge Schwefelsäure violett zu färben. Mir ist es nicht gelungen, diese Substanz zu erhalten.

Dusart, welcher die Einwirkung von Kalikalk auf Nitronaphtalin studirte, erhielt dabei ebenfalls eine Reihe von Verbindungen, welche farbige Reactionen besitzen.

Oxynaphtylamin. Als Piria die Lösung eines Naphtylaminsalzes mit Eisenchlorid, Goldchlorid oder salpetersaurem Silberoxyd versetzte, erhielt er einen indigblauen Niederschlag, welchem er den Namen *Naphtamein* beilegte und angiebt, dass das Naphtylamin, indem es in diesen neuen Körper übergehe, die Elemente des Wasserstoffs und Ammoniaks verliere. Bei den Analysen, welche ich mit Substanzen von verschiedener Bereitung vornahm, fand ich, dass dieser Körper keineswegs oxydirtes Naphtylamin minus der Elemente des Ammoniums ist, sondern dass er

vielmehr Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff no demselben Aequivalentverhältniss, wie das Naphty enthält, von welcher letzteren Verbindung er nur ei faches Oxydationsprodukt ist; ich schlage daher den N *Oxynaphtylamin* dafür vor. Ein Verhältniss wie zwi Orcin und Orcéin, worauf vielleicht der Name Napht hinweisen sollte, existirt hier nicht.

Ausser mit den oben angegebenen Reagentien k ich noch durch Platinchlorid, Zinkchlorid, Zinnc Quecksilberchlorid und Chromsäure einen gleichen N schlag erhalten. Wahrscheinlich beruht auch die v Färbung, welche das Naphtylamin bei längerem A wahren annimmt, auf einer Bildung dieses Oxydatio duktes. Seine Löslichkeitsverhältnisse fand ich mit übereinstimmend. Im feuchten Zustande besitzt es eigenthümlichen, dem des Jods ähnlichen, Geruch, w beim Erhitzen der Verbindung stärker hervortritt. Es sich nicht sublimiren; beim Erhitzen verbrennt es unt rücklassung einer schwer verbrennenden Kohle. Schv Säure bewirkte keine Veränderung. In feuchter Luf unter Wasser verliert es sehr bald seine blaue Farb wird violett, so dass es schwer hält, diese Verbindu trocknen Zustande rein blau zu erhalten. Bei F mittelst der Chlormetalle konnte ich weder Chlor Metall in der Verbindung nachweisen. Bei Fällun Gold, Silber oder Quecksilber werden die Metalle seh reducirt. Es ist mir nicht gelungen, Verbindungen Körpers mit Säuren oder Basen darzustellen ode krystallisirt zu erhalten.

Es haben mir folgende Substanzen zur Analyse Verbindung gedient:

1) Aus einer neutralen Lösung von Chlornaph monium mit Eisenchlorid gefällt.

2) Aus einer Lösung des schwefelsauren Salze Chromsäure gefällt.

3) Eben so bereitet und aus der Lösung in c trirter Schwefelsäure durch Wasser niedergeschlage

4) Aus der Lösung des essigsauren Salzes mit C säure gefällt.

Es wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,180 Grm. gaben 0,489 Kohlens. und 0,0925 Wasser.
II. 0,255 „ „ 0,705 „ „ 0,131 „
III. 0,244 „ „ 0,674 „ „ 0,118 „
IV a. 0,281 „ „ 0,02406 Stickstoff.
b. 0,348 „ „ 0,0311 „

Diese Werthe stimmen sämmtlich mit der Formel $C_{10}H_9NO_2$ überein, wie folgt:

			I.	II.	III.	IV.	
10C	120	75,47	74,09	75,41	75,34	—	
9H	9	5,66	5,70	5,71	5,39	—	
						a.	b.
1N	14	8,80	—	—	—	8,75	8,93
2O	16	10,07	—	—	—	—	
$C_{10}H_9NO_2$	159	100,00					

Die Bildungsweise dieses Oxydationsproduktes erkläre ich mir nach den Formeln:

$$3(S_2 \overset{C_{10}H_{10}N}{H} O_8) + 4CrO_3 = 3C_{10}H_9NO_2 + 3S_2Cr_2O_8 + 6HO.$$

$$C_{10}H_{10}NCl + 6FeCl + 2HO = C_{10}H_9NO_2 + 4FeCl + 3HCl.$$

Den Stickstoffgehalt habe ich nur in Substanz No. 4. quantitativ bestimmt, habe denselben jedoch in Substanzen von der verschiedensten Bereitung qualitativ nachgewiesen.

Naphtylamin und Schwefelkohlenstoff.

Ein vom Typus NH_3 sich ableitendes Imid der Kohlensäure und Sulfokohlensäure, wie man ein solches von anderen zweibasischen Säuren kennt, ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden, eben so wenig Derivate davon*);

*) Es ist möglich, dass das sogenannte Schwefelcyan, Sulfocarbimid ist; es käme ihm dann die rationelle Formel $N\{\overset{CS_2}{H}$ zu, welches auch mit den neueren Analysen gut übereinstimmt. Die Bildung und die Zersetzungen dieses Körpers lassen sich mit dieser Formel sehr einfach erklären. Dafür, dass das sogenannte Schwefelcyan ein amidartiger Körper ist, spricht auch der Umstand, dass man auch andere Schwefelcyanverbindungen von früher unbekannter Constitution für Amidverbindungen der Sulfokohlensäure erkannt hat. So ist die Hydrothionsulfocyansäure für Sulfocarbaminsäure $\overset{NH_2CS_2}{H}\}S_2$

ich wollte daher versuchen, ob nicht durch Zusammenbringen von Sulfokohlensäureanhydrid mit Naphtylamin etwa nach der Gleichung: $N\left\{\begin{matrix}\text{C}_{10}\text{H}_7\\ \text{H}_2\end{matrix}\right\} + \text{CS}_4 = N\left\{\begin{matrix}\text{CS}_2\\ \text{C}_{10}\text{H}_7\end{matrix}\right. + 2\text{HS}$ ein Naphtylsulfocarbimid zu erhalten und aus diesem das Naphtylcarbimid darzustellen sei. Zu diesem Behufe wurde Schwefelkohlenstoff mit Naphtylamin in einem Glasrohr eingeschlossen auf 100° C. erhitzt. Anfangs löste sich der Inhalt zu einer dunkelrothen Flüssigkeit auf; nach mehrstündigem Kochen wurde jedoch das Ganze zu einer festen Masse. Beim Oeffnen der Röhre trat stürmische Entwickelung von Schwefelwasserstoff auf. Die Masse wurde zwischen Löschpapier ausgedrückt, und da sie in kaltem Aether und Alkohol unlöslich befunden wurde, so lange mit diesen beiden Flüssigkeiten gewaschen, bis solche ungetrübt von der nunmehr weissen Masse abliefen.

---

das Hydranzothin für Sulfocarbammoniumsulfid $N_2\left\{\begin{matrix}(\text{CS}_2)_2\\ \text{H}_4\end{matrix}\right\}\text{S}_4$, der Rubeanwasserstoff für Sulfoxamid $N_2\left\{\begin{matrix}\text{C}_2\text{S}_4\\ \text{H}_4\end{matrix}\right.$ erkannt worden. Die Constitution des letzteren Körpers ist schon sehr verschiedenartig gedeutet worden. Ich glaube in der ähnlichen Bildungsweise des Sulfobenzamids ein Analogon gefunden zu haben, welches, besonders wenn man bedenkt, dass das Rubean Oxalsäure als Zersetzungsprodukt liefert, keinen Zweifel über die erwähnte Constitution mehr übrig lässt. Das Sulfobenzamid entsteht nämlich aus dem Nitril der Benzoësäure nach der Gleichung $\text{C}_7\text{H}_5\text{N} + 2\text{HS} = \text{C}_7\text{H}_7\text{NS}_2$. Eben so entsteht das Sulfoxamid aus dem Cyan, welches aber das Nitril der Oxalsäure ist, nach der Gleichung: $\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{S}_4$. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine weingeistige Lösung von Cyanäthyl (Propionnitril) erhielt ich ebenfalls eine krystallinische Substanz, welche schwefelhaltig war, wahrscheinlich Sulfopropionamid. Zur quantitativen Analyse reichte die mir zu Gebote stehende Menge nicht hin. Für den bei der Darstellung des Sulfoxamids zugleich entstehenden gelben Körper (Flaveanwasserstoff) fand Laurent das Aequivalentverhältniss CHNS. Es scheint dies ein Ammonium von der Formel $N_2\left\{\begin{matrix}\text{C}_2\text{S}_4\\ \text{H}_4\\ \text{Cy}_2\end{matrix}\right.$ zu sein, welches zum Sulfoxamid in demselben Verhältniss steht, wie das Cyananilin zum Anilin. Es ist sehr wahrscheinlich, dass das von Chiozza dargestellte Carbostyryl, Styrylcarbimid $N\left\{\begin{matrix}\text{CO}_2\\ \text{C}_8\text{H}_7\end{matrix}\right.$ ist

Die aus verfilzten kleinen Nadeln bestehende Verbindung wurde schliesslich über Schwefelsäure gestellt, wobei noch die letzten Antheile von Naphtylamin in die Säure übergingen.

Um zu sehen, ob die Verbindung das verlangte Naphtylcarbimid sei, wurde eine Schwefelbestimmung gemacht. **0,190** Grm. nach der Methode von Kolbe behandelt, gaben **0,136** Grm. Barytsalz, entsprechend 0,01865 Schwefel oder **9,81** p. C. Hieraus geht hervor, dass die analysirte Verbindung kein Naphtylcarbimid war, welches **17,3** p. C. Schwefel verlangt, vielmehr war dieselbe Dinaphtylsulfocarbamid.

Bei der Einwirkung waren also zwei Aequivalente Naphtylamin in Thätigkeit getreten und die Umsetzung nach der Gleichung:

$$2N\begin{cases}\mathrm{C_{10}H_7}\\ \mathrm{H_2}\end{cases} + \mathrm{CS_4} = \mathrm{N_2}\begin{cases}\mathrm{CS_2}\\ \mathrm{(C_{10}H_7)_2}\\ \mathrm{H_2}\end{cases} + 2\mathrm{HS}$$

vor sich gegangen.

Das Dinaphtylsulfocarbamid ist bereits früher von Delbos dargestellt worden.

Trinaphtylphosphamid.

Wird Naphtylamin mit Phosphorylchlorid (Oxychlorid) im Wasserbade erwärmt, so erhält man ein unkrystallinisches röthliches Produkt, während die überschüssige Flüssigkeit Chlornaphtylammonium gelöst enthält. Die getrocknete Substanz ist in heissem Wasser, so wie durch Kochen mit Alkalien oder Säuren ziemlich leicht zersetzbar. Die Lösungen enthalten Naphtylamin und Phosphorsäure. Beim Schmelzen mit Kali entwickelt sich Naphtylamin und man erhält phosphorsaures Kali. Da ich nachgewiesen habe, dass aus Phosphorylchlorid und Ammoniak *Triphosphamid* $N_3\begin{cases}PO_2\\ H_6\end{cases}$ und aus ersterer Substanz und Anilin Triphenylphosphamid $N_3PO_2(C_6H_5)_3H_3$ entsteht, so ist unsere Substanz nach der Gleichung:

$$PO_2Cl_3 + 6C_{10}H_9N = N_3PO_2(C_{10}H_7)_3H_3 + 3NC_{10}H_{10}Cl$$

ohne Zweifel das entsprechende Trinaphtylphosphamid.

II. Ueber Benzonitril.

Das Benzonitril, Cyanphenyl, ($\overline{C}_7H_5N$) wurde zuerst von Fehling durch Destillation des benzoësauren Ammoniaks erhalten. Hierbei scheint sich Benzamid als Zwischenglied zu bilden, welches durch Verlust von Wasser in Benzonitril übergeht, nach den Gleichungen:

$\overline{C}_7H_5(NH_4)O_4 - 2HO = NH_2 . \overline{C}_7H_5O_2$ (Benzamid).

$NH_2 . \overline{C}_7H_5O_2 - 2HO = \overline{C}_7H_5N$ (Benzonitril).

Wirklich hat man das Benzonitril auch später durch trockne Destillation des Benzamids dargestellt; ferner wurde es noch bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid auf Benzamid erhalten, welche Methoden darauf beruhen, dass dem Benzamid 2HO entzogen werden.

In neuerer Zeit zeigten Limpricht und v. Uslar, dass die bei der trocknen Destillation der Hippursäure auftretende, nach Bittermandelöl riechende, ölige Flüssigkeit nichts anderes als Benzonitril sei. Durch Erhitzen der Hippursäure auf 240° stellten sie das Benzonitril in reichlicher Menge dar. Ich theile im Folgenden einige chemische Processe mit, bei welchen ich Benzonitril erhielt.

Wird Schwefelcyankalium mit Benzoylchlorid übergossen, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhafte Reaction ein, das Gemenge erhitzt sich stark, es zeigt sich starker Geruch nach Schwefelkohlenstoff und man erhält eine braungelbe, leicht zerreibliche Masse, welche, der Destillation unterworfen, eine ziemliche Menge Benzonitril mit Schwefelkohlenstoff und Benzoësäure gemischt giebt. Bei diesem Process bildet sich wahrscheinlich zuerst Schwefelcyanbenzoyl, welches sich aber sogleich wieder zersetzt nach den Gleichungen:

$\overline{C}_7H_5O_2Cl + \overline{C}NKaS_2 = KaCl + \overline{C}N(\overline{C}_7H_5O_2)S_2$ und

$2\overline{C}N(\overline{C}_7H_5O_2)S_2 = 2\overline{C}_7H_5N + \overline{C}S_4 + \overline{C}O_4$.

Die erhaltene braungelbe Flüssigkeit wird zur Entfernung der Benzoësäure mit schwach alkalischem Wasser gewaschen, sodann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Das bei 190° Uebergehende enthält viel Schwe-

felkohlenstoff; das höher siedende Destillat ist noch durch Benzoësäure verunreinigt. Man zieht diese mit verdünntem Kali aus, trocknet über Chlorcalcium und destillirt bei langsam steigender Hitze; der über 190° übergehende Theil wird nochmals für sich rectificirt. Man erhält schliesslich eine wasserhelle Flüssigkeit, welche alle von Fehling und Limpricht und von Uslar dem Benzonitril zugeschriebenen Eigenschaften besitzt*).

Cyansaures Kali wurde in einem Kochfläschchen mit Benzoylchlorid übergossen und das Kölbchen so an einen Liebig'schen Kühlapparat befestigt, dass alles Verdampfende wieder zurückfliessen musste. Nach etwa vierstündigem Kochen entstand ein brauner Brei, welcher beim Erkalten zu einer, der bei der erstbeschriebenen Methode ähnlichen, Masse erstarrte. Bei der trocknen Destillation wurde Benzonitril erhalten, jedoch war die Ausbeute etwas geringer, als bei der Anwendung von Schwefelcyankalium. Die Bildung des Benzonitrils erklärt sich nach der Gleichung:

$$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2.\text{Cl} + \text{CNKaO}_2 = \text{KaCl} + \text{C}_7\text{H}_5\text{N} + \text{CO}_4.$$

Cyansaures Kali wurde mit Benzoësäureanhydrid trocken destillirt. Bei sehr starker Erhitzung wurde eine kleine Ausbeute von Benzonitril erhalten. Die Umsetzung fand wahrscheinlich nach folgender Gleichung statt:

$$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6 + 2\text{CNKaO}_2 = 2\text{C}_7\text{H}_5\text{N} + \text{CKa}_2\text{O}_6 + \text{CO}_4.$$

Schwefelcyankalium wurde mit Benzoësäureanhydrid der trocknen Destillation unterworfen. Das Gemisch schäumte schon bei mässiger Erhitzung stark auf, es zeigte sich starker Geruch nach Schwefelkohlenstoff und ich erhielt eine kleine Menge von Benzonitril, wie dies in der Gleichung:

$$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6 + 2\text{CNKaS}_2 = 2\text{C}_7\text{H}_5\text{N} + \text{CKa}_2\text{O}_6 + \text{CS}_4$$

seine Erklärung findet.

Die kleine Ausbeute bei den zwei letzten Versuchen ist wohl dem Umstande zuzuschreiben, dass eine grössere

*) Bei der Destillation von Acetylchlorid mit Sulfocyankalium scheint sich kein Acetonitril, sondern Sulfocyanacetyl zu bilden.

Menge der angewandten Benzoësäure sublimirte und sich so der Einwirkung der sich zersetzenden Cyanverbindungen entzog. Bei den zwei ersten Methoden kann eine grössere Ausbeute erzielt werden, wenn man die braune Masse öfters mit Aether auszieht und dann nur noch die letzten Antheile von Benzonitril durch trockne Destillation zu gewinnen sucht.

Ich führe hier noch die Resultate der mit dem Produkt vorgenommenen Elementaranalysen an:

I.	0,380	Grm.	ergaben	1,112	Kohlens.	u.	0,184	Wasser.
II.	0,234	„	„	0,695	„	„	0,110	„
III.	0,321	„	„	—	„	„	0,156	„
IV.	0,238	„	„	0,032	Stickstoff.			

		Berechn.	I.	II.	III.	IV.
7C	84	81,55	79,83	81,03	—	—
5H	5	4,86	5,26	5,12	5,29	—
1N	14	13,59	—	—	—	13,44
C_7H_5N	103	100,00				

Die Angabe von Hofmann, dass bei gegenseitiger Einwirkung von Cyankalium und phenylschwefelsauren Salzen kein Benzonitril erhalten werde, habe ich bestätigt gefunden. Auch ein anderer Versuch, Schwefelphenyl ($C_{12}H_{10}S_2$) durch trockne Destillation von Schwefelkalium mit phenylschwefelsaurem Salz darzustellen, gab mir ein negatives Resultat.

Schliesslich hier noch die Mittheilung, dass das Benzonitril beim Erwärmen eine grössere Menge Schwefel aufzulösen im Stande ist und denselben beim Erkalten wieder in flachen Prismen ausscheidet, eine Angabe, welche meines Wissens noch nirgends aufgeführt ist.

III. Ueber Benzaminsäure.

Die Reductionsmethode von Bechamp mittelst Eisen und Essigsäure ist bisher nur bei Reduction von Nitrobasen oder indifferenten Nitroverbindungen angewendet worden. Diese Methode ist jedoch einer weit allgemeineren

Anwendbarkeit fähig und erstreckt sich auch auf Nitrosäuren und deren Derivate. Es ist mir gelungen, mittelst derselben Nitrobenzoëäther in kurzer Zeit in Benzaminsäureäther überzuführen.

Nitrobenzoëäther wurde zu diesem Zwecke mit der doppelten Gewichtsmenge Eisenfeilspähnen zusammengerieben und mit Essigsäure bis zur Breiconsistenz gemischt. Das Gemenge wurde schwach erwärmt, wobei sogleich die Reaction eintritt. Die überschüssige Essigsäure geht in die Vorlage über und die Retorte enthält schliesslich eine schwarzbraune Masse, aus Benzaminsäureäther und essigsaurem Eisenoxyd bestehend. Ersterer wird mit warmem absoluten Alkohol ausgezogen, bei dessen Verdunsten er als dickflüssige, gelbe Substanz zurückbleibt. Dieser Aether wurde mit weingeistigem Kali gekocht und die Flüssigkeit nach beendigter Zersetzung mit Salzsäure neutralisirt. Beim Erkalten wurden krystallinische Warzen von Benzaminsäure erhalten; die Mutterlauge setzte beim Eindampfen ebenfalls noch eine kleine Menge ab, welche durch Waschen mit kaltem Wasser von Chlorkalium befreit wurde. Die umkrystallisirte Säure war blassroth gefärbt, löste sich leicht in Alkohol und warmem Wasser und gab in concentrirter Lösung mit starker Salpetersäure, Schwefelsäure oder Salzsäure glänzende Nadeln der betreffenden Verbindung.

Durch Kochen mit kohlensaurem Baryt wurde das Barytsalz dargestellt. 0,587 Grm. desselben ergaben 0,334 schwefelsauren Baryt = 0,1965 Baryum = 33,47 p. C. Die Formel $C_7H_6BaNO_4$ würde 33,52 p. C. verlangen.

Bei Darstellung grösserer Mengen von Benzaminsäure, wo ein Ausziehen des Gemisches von Benzaminsäure und essigsaurem Eisenoxyd mit absolutem Alkohol zu kostspielig wäre und man, bei Anwendung wässrigen Alkohols, nicht vermeiden könnte, dass Eisensalz mit in Lösung käme, habe ich das folgende Verfahren für zweckmässig befunden.

Man versetzt die Mischung von Nitrobenzoësäure und Eisenfeilspähnen in einer geräumigen Schale mit Essigsäure, lässt nach stattgehabter Reaction die überschüssige

Essigsäure auf dem Wasserbade abdunsten, pulverisirt die trockne Masse und zieht die Benzaminsäure mit Kalilauge aus. Die Lösung wird auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Säure versetzt, die Benzaminsäure fällt dann fast rein nieder und wird noch einmal durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Mutterlauge enthält ausser den verschiedenen Kalisalzen noch etwas Benzaminsäure; man verdampft sie daher zur Trockne und zieht mit ein wenig absolutem Alkohol aus.

Ich hatte beabsichtigt, diese Reductionsmethode auch noch auf andere Nitrosäuren auszudehnen, aber ehe sich mir hierzu Material dargeboten hatte, kam mir eine Notiz zu Gesichte, wonach Herr Boullet (*Compt. rend. t. XLIII*, p. 399) die Nitro- und Binitrocuminsäure, die Nitrozimmtsäure, so wie die Nitro- und die Binitrobenzoësäure mittelst derselben Methode in Aminsäuren übergeführt hat und da ich bereits früher dargethan habe, dass auch zusammengesetzte Aether auf diese Weise zu reduciren sind, so bleibt an der allgemeinen Anwendbarkeit dieser Methode auf Nitrosäuren und deren Derivate wohl kein Zweifel mehr übrig.

Ich benutze diese Gelegenheit, um hier Einiges über die Constitution der Benzaminsäure und einiger verwandter Verbindungen zu berühren. Es wurde bereits von Gerhardt und Anderen darauf aufmerksam gemacht, wie sehr ungeeignet die Bezeichnung „Benzaminsäure“ für diese Verbindung sei. Wir verstehen unter Aminsäure ein saures Amid, derivirend vom Typus $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, worin das Radikal der entsprechenden Säure Wasserstoff im Ammonium vertritt. Die Benzaminsäure lässt sich aber eben so wenig wie die Aminsäuren anderer einbasischer Säuren auf diesen Typus zurückführen. Man hat daher den Namen „Amidobenzoësäure“ für unsere Verbindung in Vorschlag gebracht; ich glaube indessen gar nicht, dass hier ein neuer Name nöthig ist. Nachdem Gerland dargethan hat, dass die Benzaminsäure mit der von Chancel durch Kochen von Carbanilamid mit Kalilauge dargestellten Carbanilidsäure identisch ist, scheint es mir, dass die Benzaminsäure am

sten mit Carbanilidsäure oder Phenylcarbaminsäure bezeichnet wäre, in welchem Falle ihr die rationelle, vom Typus $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$ sich ableitende Formel $\left.\begin{matrix}NH.C_6H_5.CO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ zukommen würde. Dasselbe gilt für die Amidocuminsäure und Amidozimmtsäure, welche als wirkliche Aminsäuren zu betrachten sind, und zwar erstere als Cumenylcarbaminsäure $\left.\begin{matrix}NH.C_9H_{11}.CO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$, homolog der Phenylcarbaminsäure, letztere als Styrylcarbaminsäure $\left.\begin{matrix}NH.C_8H_7.CO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$. Dass wir Benzoësäurederivate unter Einwirkung starker Agentien in Phenylkohlensäureverbindungen übergehen sehen, dürfte uns gar nicht wundern, denn wir wissen, wie leicht die Ameisensäure Carbonyl (Kohlenoxydgas) liefert, und die Benzoësäure ist ja nach Gerhardt eigentlich nur Phenylameisensäure, wie wir dies durch die Formel $\left.\begin{matrix}C(C_6H_5)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ auszudrücken suchen. Entsteht ja doch auch der Phenylharnstoff, welcher nach Natanson Phenylcarbamid ist, durch Reduction des Nitrobenzamids.

Für obige Formel der Benzaminsäure spricht, abgesehen von ihrer Zerlegbarkeit in Anilin und Kohlensäure in höherer Temperatur, auch ganz besonders ihre Entstehungsweise.

Betrachten wir zuerst ihre Bildung aus Benzoësäure. Würden wir eine Ameisensäure kennen, deren Wasserstoff im Radikal durch Untersalpetersäure substituirt wäre, so würde dieselbe durch reducirende Mittel nach folgendem Schema zersetzt werden:

$$\left.\begin{matrix}C(NO_4)O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 6H = \left.\begin{matrix}NH_2\ CO_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 + 4HO,$$

d. h. es würde dabei eine Säure entstehen, welche nichts anderes als Carbaminsäure ist. Nun ist aber eine Nitroameisensäure wie überhaupt Nitrosäuren aus der Reihe der fetten Säuren vom Paradigma $C_nH_{2n}O_4$ (wenn wir nicht etwa die Propionsäure und Valeriansäure ausnehmen) noch unbekannt, wohl aber kennen wir eine Nitroameisensäure, worin Wasserstoff im Radikal durch Phenyl C_6H_5 ersetzt

ist, und dies ist die Nitrobenzoësäure. Wenn nun als Reductionsprodukt der Nitroameisensäure die Carbaminsäure auftritt, so muss auch bei der Reduction der Phenylnitroameisensäure eine Phenylcarbaminsäure (Carbanilidsäure) erhalten werden. Die bei diesem Reductionsprocess auftretende Säure ist aber die Benzaminsäure.

Eine zweite Darstellungsweise ist die von Chancel aus Carbanilamid. Die Amide der zweibasischen Säuren zerlegen sich unter dem Einfluss von einem Aequivalent Kalihydrat in Ammoniak und in das Kalisalz der entsprechenden Aminsäure, also in diesem Falle das Carbamid in Ammoniak und carbaminsaures Kali nach der Gleichung:

$$N_2\left\{\begin{matrix}\text{CO}_2\\ H_4\end{matrix}\right. + KaHO_2 = NH_3 + \left.\begin{matrix}NH_2\,.\,\text{CO}_2\\ Ka\end{matrix}\right\}O_2$$

hiernach muss aber Phenylcarbamid Ammoniak und phenylcarbaminsaures Kali liefern. Das Kalisalz aber, welches Chancel bei diesem Processe erhielt, war das der mit der Benzaminsäure identischen Carbanilidsäure.

Die Carbaminsäure entsteht aus Kohlensäure und Ammoniak $NH_3 + \text{C}_2O_4 = \left.\begin{matrix}NH_2\,.\,\text{CO}_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2$. Eben so müsste die Phenylcarbaminsäure aus Anilin und Kohlensäure entstehen:

$$N\left\{\begin{matrix}\text{C}_6H_5\\ H_2\end{matrix}\right. + \text{CO}_4 = \left.\begin{matrix}NH\,.\,\text{C}_6H_5\,.\,\text{CO}_2\\ H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Als ich zu diesem Zwecke Dämpfe von Anilin und Kohlensäure zusammen leitete, entstanden sogleich dicke weisse Nebel, die zu verdichten mir indessen nicht gelang. Bei längerer Einwirkung in der Kälte bildete sich eine geringe Menge eines weissen krystallinischen Anflugs, welcher in Wasser gelöst, demselben saure Reaction ertheilte.

Mit der Benzaminsäure von gleicher empirischer Zusammensetzung und ihr in ihren Verbindungen sehr ähnlich, ist die von Fritzsche aus Indigo dargestellte Anthranilsäure, für welche man bisher den Namen Phenylcarbaminsäure als rationelle Bezeichnung in Anspruch nahm. Wenn wir jedoch beachten, dass diese Säure durch Entamidirung Salicylsäure giebt, so möchte dieselbe wohl eher als eine der Salicylgruppe nahe stehende Ver-

bindung zu betrachten sein. Dass die Anthranilsäure, in der Form, wie solche bis jetzt untersucht wurde, nicht mit der Salicylaminsäure identisch ist, hat Limpricht bereits dargethan. Uebrigens stimmen diese beiden Säuren im Schmelzpunkt und einigen andern Eigenschaften ziemlich überein.

Durch salpetrige Säure werden bei der Benzaminsäure, eben so wie bei der Anthranilsäure, die Elemente des Amids abgeschieden und es tritt Wasserstoff an deren Stelle. Die hierbei entstehende Säure, von Gerland Oxybenzoësäure genannt, hat gleiche Zusammensetzung mit der Salicylsäure, ist aber in ihren Eigenschaften von dieser verschieden.

Da sie aus einer Säure entsteht, welche die beiden Radikale Carbonyl und Phenyl enthält, so wird das Derivat wahrscheinlich ebenfalls diese beiden Radikale enthalten, und dies kann wohl nicht anders sein, indem doch diese Radikale durch die salpetrige Säure nicht verändert, sondern nur, als Endresultat der Einwirkung, die Elemente NH abgeschieden und 2O zugefügt werden. Hier haben wir also $N.CO_2.C_6H_5.H_2O_2 - NH + 2O = CO_2.C_6H_5.HO_4$ oder $\left.\begin{matrix} CO_2 \\ C_6H_5.H \end{matrix}\right\} O_4$; dies ist aber weiter nichts, als ein saurer Phenyläther der Kohlensäure, als Phenylkohlensäure. Für diese Constitution der Oxybenzoësäure spricht besonders ihre Zerlegbarkeit in Kohlensäure und Phenylalkohol unter der Einwirkung von Kalihydrat, eine Zersetzung, wie solche bei anderen zusammengesetzten Aethern ebenfalls stattfindet. Dieselbe Constitution wurde bereits früher von Hofmann und von Kolbe der Salicylsäure zugeschrieben. Nachdem jedoch neuerdings Piria die zweibasische Natur der Salicylsäure dargethan hat, die Phenylkohlensäure aber nicht zweibasisch sein kann, so ist diese Constitution für die Salicylsäure nicht mehr zulässig.

Schliesslich erwähne ich, dass wir noch eine dritte Säure von der empirischen Formel $C_7H_6O_6$ kennen, nämlich die von Laurent dargestellte *Ampelinsäure*.

Dieselbe ist jedoch noch zu wenig untersucht, als dass sich über ihre Constitution etwas Bestimmtes sagen liesse.

Sie kommt im Schiefer- und Steinkohlentheeröl neben anderen Phenylverbindungen vor und steht mit denselben vielleicht in näherem Zusammenhange. Wagner vermuthet, dass die Ampelinsäure mit der Phenylkohlensäure identisch sei.

XXXVII.

Triphenylamin, ein Zersetzungsprodukt des Zimmtöls.

Als A. Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 57) das Zimmtöl auf dieselbe Weise wie das Bittermandelöl (s. dies. Journ. LXV, 245) mit saurem schwefelsauren Ammoniak und darnach mit Kalk behandelte, erhielt er als Produkt Triphenylamin.

Die Verbindung des Zimmtsäurealdehyds mit saurem schwefelsauren Ammoniak ist gelblich und krystallinisch, aber schwer von beigemengten harzartigen Stoffen und indifferentem Kohlenwasserstoff frei zu erhalten und zersetzt sich leicht an der Luft, sogar in verschlossenen Gefässen. Wird sie in geeigneter Temperatur mit Kalk destillirt, so bildet sich ein öliges gelbes, bei zu starker Hitze ein dunkelbraunes Destillat, gleichzeitig aber auch eine wässrige Flüssigkeit, welche Triphenylamin, Zimmtöl, Benzol, andere Kohlenwasserstoffe und Ammoniak enthält. Man kocht das ganze Destillat mit verdünnter Kalilauge oder kohlensaurem Natron bis zur Entfernung des Ammoniaks und der Kohlenwasserstoffe, wäscht mit heissem Wasser das Alkali weg und rectificirt den vom Wasser möglichst befreiten öligen Rückstand in einem Wasserstoffstrom bei sehr vorsichtig gesteigerter Temperatur. Bei 140—150° C. beginnt die Base farblos abzudestilliren, steigert man die Temperatur schnell höher, so erhält man gefärbtes Produkt und Kohle im Rückstand.

Die reine Basis ist ölig und erhält sich nicht farblos an der Luft und Feuchtigkeit, sie wird bald gelb und

röthlich. Sie ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich, reagirt alkalisch und riecht schwach nach Zimmtöl. Die Salze sind, besonders in Lösung, ebenfalls leicht zersetzbar und es bildet sich dabei ein hartnäckig anhängender rother Farbstoff, der die Krystallisation ungemein erschwert. Am besten charakterisirt sind die Platinverbindungen, deren sowohl die Basis selbst als auch ihre chlorwasserstoffsaure Verbindung eine liefert.

Die *salzsaure Verbindung*, dargestellt durch Uebergiessen der farblosen Base mit concentrirter Salzsäure, ist ölig, wird aber bei Zusatz von 95procentigem Alkohol krystallinisch blättrig, ist schwer in absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Bei Luftzutritt verändert sie sich in Lösung rasch, aber trocken erhält sie sich unter Luftabschluss ziemlich gut. Die Lösung des frisch dargestellten Salzes in möglichst starkem Alkohol wurde zur Darstellung nachgenannter Verbindungen angewendet.

Das *Platinchlorid-Doppelsalz* scheidet sich bei Zusatz einer nicht zu concentrirten neutralen Lösung von Platinchlorid in Alkohol als dunkelgelber flockiger Niederschlag aus, der, mit Aether-Alkohol gewaschen, seine lockere Beschaffenheit beibehält, beim Waschen mit gewöhnlichem Weingeist harzartig zusammenbackt, in 75—80 p. C. Alkohol leicht sich löst und aus der dunkelrothen Lösung über Schwefelsäure in glasglänzenden kastanienbraunen Krystallen des regulären Systems sich ausscheidet. Die Krystalle, einmal getrocknet, scheinen unveränderlich zu sein. Die Analysen gaben die Zusammensetzung:

$$C_{36}H_{16}NCl + PtCl_2.$$

									Berechn.
C	47,98	47,45	47,03	47,89	—	—	—	—	47,88
H	3,60	3,57	3,47	3,56	—	—	—	—	3,55
Cl	—	—	—	—	23,5	—	—	—	23,61
Pt	—	—	—	—	—	22,29	22,37	21,88	21,86
N									3,10

Eine Verbindung *der Base mit Platinchlorid* scheidet sich bei Vermischen der alkoholischen Lösungen beider als helles, körnig krystallinisches Salz mit ähnlichen Eigen-

schaften wie das eben genannte aus. Die Analysen führen zu der Formel:

$$C_{36}H_{15}N + PtCl_2.$$

							Berechn.
C	52,07	52,37					52,08
H	3,82	3,93					3,62
Pt	—	—	23,50	23,33	23,40	23,70	23,80

Der Stickstoffgehalt in diesem wie im vorigen Salz ist aus dem Platingehalt berechnet, in der Voraussetzung, dass auf 1 Pt 1 N komme.

Auch mit Quecksilberchlorid und salpetersaurem Silberoxyd verbindet sich die Base, jedoch zerfallen die Verbindungen zu schnell, als dass sie rein zur Analyse darstellbar wären.

Das oxalsaure Salz lässt sich aus alkoholischer Lösung in Nadeln gewinnen, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen.

Um zu erfahren, zu welcher Classe von Basen diese nun gehöre, ob sie etwa, wie es wahrscheinlich war, Bicinnamylamin sei, wurde sie mit reinem Jodäthyl im Ueberschuss behandelt. Bei gewöhnlicher Temperatur schon begann die Einwirkung, indem sich tafelförmige Krystalle aussonderten, bei 100° jedoch war die Umwandlung schneller und es hatte sich schliesslich ein dunkelrothes Liquidum gebildet, welches nach Entfernung des überschüssigen Jodäthyls und Behandlung mit Silberoxyd eine ölartige, schwer in Wasser, leicht in Alkohol lösliche beständige Salzbase von bitterm Geschmack und stark alkalischer Reaction lieferte. Die wässrige Lösung derselben und ihres chlorwasserstoffsauren Salzes zeigt innere Dispersion, sie gibt mit Platinchlorid ein krystallisirtes Salz und einen Niederschlag.

Die *Platinverbindung der salzsauren Base* fällt aus mässig concentrirten Lösungen als isabellgelber krystallinischer Niederschlag, aus dem Filtrat davon scheiden sich bei schneller Concentration gelbrothe Schüppchen aus, die beim Erhitzen mit wenig Wasser schmelzen; bei langsamem Verdunsten erhält man glasglänzende, ziegelrothe

rystalle, die bei 90—100° matt werden und aus $C_{40}H_{20}NCl \cdot PtCl_2$ bestehen.

								Berechn.
49,89	49,91	50,07						50,08
4,34	4,16	4,22	4,04					4,17
—	—	—	—	2,91				2,92
—	—	—	—	—	21,8			22,22
—	—	—	—	—	—	20,61	20,95	20,61

Die Zusammensetzung dieser substituirten Base verält sich also zu der, woraus sie entstand, wie eine Amonium- zur Nitrilbase. Sie enthält blos 1 Aeq. C_4H_5 att 1 Aeq. H mehr als die ursprüngliche. Wenn aber e Base $C_{36}H_{15}N$ eine Nitrilbase ist, so kann sie nichts ıderes als Triphenylamin:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \end{matrix}\right\} N$$

in, die substituirte ist demnach Triphenyläthylammoumoxyd:

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_{12}H_5 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} NO.$$

Bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Zimmtsäureldehyd ist also eine Zersetzung des Cinnamylradikals ingetreten und es hat sich vielleicht zuerst eine Verbinung der verwandten Gruppe Benzoyl und dann erst die es Phenyls gebildet. Man kann sich dieses so veranchaulichen:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_2}_{\text{Zimmtöl.}} \text{ und } O_2 = \underbrace{C_{14}H_5O_3}_{\text{Benzoësäure.}} \text{ und } C_4H_3$$

$$C_{14}H_5O_2 - 2\dot{C} = \underbrace{C_{12}H_5O}_{\text{Phenyloxyd.}}$$

$$3.\ C_{12}H_5O \text{ und } NH_3 = C_{36}H_{15}N \text{ und } 3\dot{H}.$$

XXXVIII.
Ueber Cadmiumäthyl.

Trotz Schüler's nicht gelungener Versuche zur Darstellung des Cadmiumäthyls (s. dies. Journ. LX, 251) hat es J. A. Wanklyn (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX*, 3. October 1856, pag. 193) unternommen, neue Experimente darüber anzustellen, und zwar nicht ohne Erfolg. Ungefähr 2000 Grains fein geschnittenes Cadmiumblech wurden mit 1000 Grm. Jodäthyl und einem dem letztern gleichen Volum Aether in dem Kupferdigestor ganz nach Frankland's Art der Gewinnung des Zinkäthyls bei 130 — 100° C. 50 Stunden lang behandelt und das Produkt nach der Methode Frankland's (s. dies. Journ. LXV, 22) im Kohlensäurestrom destillirt. Gleich beim Oeffnen des Apparats entwich beträchtlich Gas, bis 160° C. ging viel Jodäthyl und Aether über, zwischen 180 — 200° C. eine farblose rauchende Flüssigkeit, die an der Luft zuerst weisse, dann braune Dämpfe von Cd entwickelte und zuletzt sich entzündete. Mit Wasser brauste sie auf und gab einen weissen Niederschlag, bei allmählicher Absorption von Sauerstoff verhielt sie sich wie Zinkäthyl.

Der durch Wasser abgeschiedene weisse Niederschlag, in Salpetersäure gelöst und nachdem zur Trockne gedampft worden, geglüht, bestand aus Cd und betrug auf 0,2085 Grm. der Flüssigkeit 0,0877 Grm., also 36,78 p. C. derselben. Die ganze Menge des Destillats über 160° belief sich auf 1,5 Grm. und diese war noch durch Aetherdampf verunreinigt. Nach der Rechnung, ausgehend von der Formel CdC_4H_5, würde das Destillat an Cadmiumäthyl 55,92 p. C. enthalten, das Uebrige ist Aether, Jodäthyl und vielleicht Kohlenwasserstoffe von der Zersetzung eines Antheils Cadmiumäthyl.

Um letzteres rein darzustellen, wurde eine neue Menge Rohmaterial der Rectification unterworfen, aber es konnte kein constanter Siedepunkt erhalten werden; über 165° entwickelte die Flüssigkeit Gas und setzte an die Gefäss-

wände metallisches Cadmium ab. Das bei 95 — 165° C. Uebergegangene rauchte ein wenig an der Luft, aber entzündete sich nicht; der mittelst Salpetersäure und Glühen erhaltene Rückstand daraus bestand grösstentheils aus Cadmiumoxyd, und eine Verbrennung durch Kupferoxyd lieferte im Verhältniss des C : H nicht die Zahlen, welche C_4H_5 verlangten entsprochen. Da also die Destillation zerstörend einwirkt, so wurde sie besonders studirt. Man digerirte in zugeschmolzenen Glasröhren die drei oben erwähnten Bestandtheile im Wasserbad und schüttelte oft um. Nach den ersten fünf Stunden begann die Einwirkung und während der nächsten zehn setzte sich ein krystallinisches Pulver, später verschwand viel Cadmium und es bildete sich viel eines glänzenden Pulvers. An die Luft gebracht, rauchten die Produkte nicht, indess erhitzte sich dabei die pulverförmige Substanz und brauste mit Wasser heftig auf, indem sich ein weisser, in Säuren löslicher Niederschlag abschied. Daraus schliesst der Verf., dass das Cadmiumäthyl zuerst sich in einer Verbindung mit Jodcadmium befindet und zwar in einer viel beständigeren, als das Zinkäthyl mit Jodzink. Diese Verbindung konnte jedoch nicht isolirt und rein zur Analyse erhalten werden, denn sie wird durch kein Lösungsmittel von den andern Substanzen ausgezogen. Wird das weisse Pulver, welches diese Verbindung sein soll, destillirt, so bleibt ein graues Pulver zurück und man erhält nur äusserst wenig Cadmiumäthyl. Es scheint demnach die Temperatur, welche die Verbindung des Jodcadmiums und Cadmiumäthyls löst, nicht den grössten Theil des letzteren zu zersetzen.

Der Rückstand in dem Kupferdigestor von dem oben erwähnten Versuch in grösserem Maassstabe enthielt neben unverändertem Cadmium ein graues Pulver. An heisses Wasser wurde reines Jodcadmium abgegeben und der Rückstand, reich an dem grauen Pulver, enthielt noch Cadmiumoxyjodid. Der Verf. schreibt die Entstehung des grauen Pulvers der vorläufigen Anwesenheit von Cadmiumäthyl zu. Woraus das graue Pulver eigentlich bestand, ob aus einem Gemenge von fein zertheiltem pulverförmigen Cadmium, wie es aus einer chemischen Verbindung fallen

könnte, und gröber zerschnittenem Metall, ob aus Cadmium und seinem Oxyjodid oder aus letzterem allein, giebt der Verf. nicht näher an. Man sieht daher auch nicht recht ein, warum dieses Pulver, wenn es Oxyjodid war, die nothwendige Anwesenheit des Cadmiumäthyls beweisen müsste, warum es nicht auch durch Einwirkung des Cadmiums auf Luft und Jodäthyl unter Entwicklung von Aethyl oder des Cadmiums auf feuchtes Jodäthyl unter Entwicklung von Aethylwasserstoff entstanden sein könnte.

Der Verf. hofft, in Darstellung der Methylverbindungen des Cadmiums bessere Resultate zu erzielen.

XXXIX.

Zersetzung der Hippursäure durch Chlorzink.

Wenn nach A. Gössmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, p. 69) Hippursäure mit Chlorzink erhitzt wird, so erhält man, je nach Temperatur und Concentration der Lösung, entweder Benzoësäure und Leimzucker oder Benzonitril.

Siedet die Chlorzinklösung bei 115—120° C., und erhält man diese Temperatur durch Ersatz des verdampften Wassers, so sublimirt völlig reine und farblose Benzoësäure und zwar erhält man die ganze Ausbeute an Säure, wenn zuletzt ein wenig Salzsäure zugesetzt und ferner erhitzt wird. Denn beim Destilliren der Chlorzinklösung entsteht unter Entfernung von Salzsäure etwas Zinkoxychlorid und dessen Zinkoxyd bindet ein wenig Benzoësäure. Das Glycin gewinnt man durch Zersetzen des verdünnten Retortenrückstands mit Schwefelbaryum, darauf des Filtrats mit Schwefelsäure und endlich Kochen der Lösung mit Bleioxyd. Man erhält so eine Lösung von *Glycin*-Bleioxyd, die nach der Behandlung mit Schwefel-

serstoff und Eindampfen reinen Bleizucker giebt. Am zweckmässigsten wird die Mutterlauge davon zur Darstellung der Kupferoxydverbindung verwendet.

Von der Identität und Reinheit des so gewonnenen Glycins überzeugte sich der Verf. durch die Analyse theils der Substanz selbst, welche 19,17 p. C. Stickstoff enthielt (die Rechnung verlangt 18,67 p. C.), theils der Kupferoxyd- und Silberoxyd-Verbindung.

Als die Mutterlauge von der Krystallisation des Leimzuckers mit Kupferoxydhydrat gekocht und abgedampft wurde, schieden sich tiefblaue nadelförmige Aggregate mit den bekannten Eigenschaften des *Glycin-Kupferoxyds* aus, die bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $\dot{C}uC_4H_5NO_4$ hatten.

Die *Silberoxydverbindung*, durch Digestion von frisch gefälltem Silberoxyd und Leimzucker erhalten, schied sich in durchscheinenden Tafeln ab, die sich am Lichte schwärzten und sonst alle bekannten Eigenschaften neben der Zusammensetzung $\dot{A}gC_4H_5NO_4$ besassen.

Wird trockne Hippursäure, mit 2 Th. entwässertem Chlorzink und ihrem gleichen Volum Quarzsand innig gemengt, rasch auf ungefähr 300° erhitzt, so destillirt nur Benzonitril ab und neben einer geringen Ausscheidung von Kohle findet nur Kohlensäureentwicklung statt. Waren die Substanzen ganz trocken und die Temperatur überstieg nicht 350°, dann erhält man die reichste Ausbeute an Benzonitril und die bekannten Nebenprodukte von der trocknen Destillation der Hippursäure für sich, wie Benzol, der rothe Farbstoff u. A. treten gar nicht auf. Enthalten aber die gemengten Substanzen etwas Feuchtigkeit, was infolge der Eigenschaft des Chlorzinks natürlich leicht zu erwarten ist, so entsteht zuerst etwas Benzoësäure und dem entsprechend Leimzucker, also eine etwas geringere Menge an Benzonitril. Die theoretische Menge des letzteren sollte aus 30 Grm. Hippursäure 17,5 Grm. betragen, die in mehren Versuchen erhaltene betrug 12 — 10 Grm. Es wird also etwas Stickstoff in der Gestalt von Leimzucker abgeschieden und dieser ist erkennbar in den ge-

ringen Mengen anwesenden Salmiaks, denn das Glycin beginnt schon bei 165—170° sich zu zerlegen unter Entwicklung von Ammoniak und eines weissen Sublimats (wohl kohlensauren Ammoniaks) und bei 190° C. ist die Zersetzung vollständig.

Aus dem Bisherigen folgt, dass man die Zerlegung der Hippursäure willkührlich leiten kann, je nachdem man Glycin und Benzoësäure oder Benzonitril haben will.

XL.

Ueber einige Bestandtheile des Opiums.

Im Anschluss an seine früheren Untersuchungen (dies. Journ. LVII, 358) theilt Th. Anderson (*Quart. Journ. of the Chem. Soc. IX.* 3. Octbr. 1856, p. 273) ferner nachstehende Beobachtungen mit.

Meconin. Wenn die Mutterlauge, aus welcher Narcein auskrystallisirt ist, concentrirt wird, setzt sie nur Salmiak ab, schüttelt man sie mit Aether zu wiederholten Malen, so hinterlässt dieser beim Verdunsten einen braunen Syrup, der bei Zusatz von Wasser eine terpenthinähnliche schmierige Substanz absondert. Diese giebt an Salzsäure Papaverin ab und verwandelt sich in ein dunkelgraues Pulver, welches durch siedendes Wasser in einen unlöslichen harzartigen Stoff und lösliches Meconin geschieden wird. Letzteres krystallisirt in gelblichen Nadeln, beim Umkrystallisiren nach Behandlung mit Thierkohle in weissen glänzenden Nadeln, die in 700 Th. Wasser von 15,5° C. und in 22 Th. kochenden Wassers, gleichfalls in Aether und Alkohol sich lösen, bitter schmecken, trocken bei 110°, unter Wasser bei 77° schmelzen und vorsichtig erhitzt sich vollständig sublimiren. Das Meconin verbindet sich nicht mit Metalloxyden, scheint sich in Alkalien nicht *reichlicher* als in Wasser zu lösen, wird durch Bleiessig

nicht gefällt und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie Opianyl $C_{10}H_5O_4$ oder $C_{20}H_{10}O_8$.

			Berechnet.
C	61,40	61,50	61,85
H	5,12	5,13	5,15
O	—	—	33,00

Es hat auch dieselben Eigenschaften, löst sich farblos in kalter, purpurfarbig in heisser Schwefelsäure. Der Verf. verwirft den Namen Meconin und zieht den Namen Opianyl für diese Substanz vor.

In kalter concentrirter Salpetersäure löst sich reichlich Opianyl, in der Wärme entwickeln sich ein wenig rothe Dämpfe und bei Zusatz von Wasser scheidet sich

Nitropianyl aus, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen Prismen erhalten wird. Dieselben lösen sich nur wenig in kaltem, etwas besser in siedendem Wasser, leicht in heissem Alkohol, auch in Aether. Die Lösungen sind neutral und werden durch Metallsalze nicht gefällt. Bei 160° C. schmelzen die Krystalle, verflüchtigen sich in geringen Mengen auf Platinblech vollständig, aber im Glasrohr zersetzen sie sich sogleich und lassen viel kohligen Rückstand. In kalten Aetzalkalien lösen sie sich nicht bemerklich, in heissen aber beträchtlich, die Lösung jedoch färbt sich gelb von Zersetzungsprodukten, deren keins beim Erkalten oder bei Zusatz von Salzsäure sich ausscheidet. Nitropianyl ist unlöslich in Salzsäure, löslich in kalter starker Salpetersäure, scheidet sich aber bei Verdünnung wieder aus. Concentrirte Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb und löst sie in der Wärme auf.

Das Opianyl besteht aus $C_{20}H_9(NO_4)O_8$, in 100 Th. aus:

		Berechnet.
C	50,11	50,20
H	3,92	3,76

besitzt also dieselbe Zusammensetzung wie Couerbe's Meconuntersalpetersäure, welche sich indess durch gewisse Eigenschaften vom Nitropianyl unterscheidet und von dem Verf. nach Couerbe's Vorschrift nicht erhalten werden konnte.

Chloropianyl scheidet sich sogleich in reichlicher Menge aus, wenn kalt gesättigte wässrige Opianyllösung oder trocknes geschmolzenes Opianyl mit Chlorgas behandelt wird. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt es farblose, in Wasser fast unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln dar, die durch alkalische Laugen nicht zersetzt werden. Salpetersäure löst die Substanz mit rother Farbe und zersetzt sie in der Wärme; kalte Schwefelsäure löst sie, färbt sich in der Wärme dann grünlich blau und giebt bei Zusatz von Wasser braune, in Alkalien mit rother Farbe lösliche Flocken. Chloropianyl schmilzt bei 175° C., sublimirt unzersetzt bei höherer Temperatur und hat dieselben Eigenschaften, sei es aus dem Narcotin oder direct aus Opium gewonnen.

Seine Zusammensetzung ist $C_{20}H_9ClO_8$, in 100 Th.:

				Berechnet.
C	52,40	52,35	52,60	52,51
H	4,32	4,21	4,20	3,93
Cl	15,17			15,53

Die von Couerbe durch Einwirkung von Chlor auf Meconin erhaltene harzartige Substanz hält der Verf. für Bichloropianyl.

Bromopianyl scheidet sich allmählich bei Zusatz von Bromwasser zu wässriger Opianyllösung aus. Die durch Umkrystallisiren gereinigten farblosen Krystallnadeln sind spärlich in Wasser, reichlich in Alkohol und Aether löslich, schmelzen bei 167° C., ähneln dem Chloropianyl und bestehen aus $C_{20}H_9BrO_8$.

		Berechnet.
C	43,81	43,95
H	3,40	3,29
Br	29,21	29,30

Jodopianyl erhält man nur durch Einwirkung von Chlorjod auf wässrige Opianyllösung, nicht vermittelst festen oder gelösten Jods. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet es lange farblose Prismen, kaum in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sie schmelzen bei 112° C. zu einer anfangs *farblosen*, dann braunen Flüssigkeit und zersetzen sich bei

höherer Temperatur. Schwefelsäure löst sie und färbt sich in der Wärme dunkler; Salpetersäure scheidet aus ihnen Jod ab.

Zusammensetzung $C_{20}H_9JO_8$.

		Berechnet.
C	37,16	37,48
H	2,96	2,81
J	39,48	39,70

Bei mässigem Erwärmen des Opianyls mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure entwickelt sich Kohlensäure und es bleibt eine nicht näher untersuchte amorphe Substanz zurück.

Es ist bemerkenswerth, dass das im Opium fertig vorhandene Meconin mit dem aus Narcotin künstlich gebildeten Opianyl identisch ist und diese Thatsache weist auf die nahe Beziehung gewisser wesentlicher Bestandtheile der Mohnpflanze unter einander hin, wie analoge Beziehungen in gewissen wesentlichen Bestandtheilen anderer Pflanzenfamilien schon lange die Aufmerksamkeit erregt haben.

Nach früheren Bemerkungen des Verf. kann Narcotin als eine Verbindung von Cotarnin mit dem hypothetischen Opianylwasserstoff betrachtet werden und da Hinterberger's Opianin (s. dies. Journ. LIII, 431) mit der Formel $C_{66}H_{37}NO_{22}$ in Uebereinstimmung zu bringen ist, so bietet sich folgende Beziehung zwischen Opianin, Narcotin und Narcogenin dar:

$$\text{Opianin } C_{66}H_{37}NO_{22} = \underbrace{C_{26}H_{13}NO_6}_{\text{Cotarnin.}} + 2.\underbrace{C_{20}H_{12}O_8}_{\text{Opianylwasserstoff.}}$$

$$\text{Narcotin } C_{46}H_{25}NO_{14} = C_{26}H_{13}NO_6 + C_{20}H_{12}O_8.$$

$$\text{Narcogenin } 2.(C_{36}H_{19}NO_{10}) = 2.(C_{26}H_{13}NO_6) + C_{20}H_{12}O_8.$$

Der Verf. macht endlich auf das Zersetzungsprodukt der Opiansäure durch Schwefelsäure aufmerksam. Dasselbe ist ein wirklicher Farbstoff, der mit Thonerde- und Eisen-Beizen dieselben Farben giebt, wie Krapp. Da nun Alizarin $= C_{20}H_6O_6$ ist und sich von der Opiansäure nur

durch einen Mindergehalt von 4 Aeq. H unterscheidet, so scheint es nicht unwahrscheinlich, dass jener Farbstoff identisch mit Alizarin sei.

XLI.

Analyse der Naphtha von Burmah oder des Rangoon-Theers.

Die an einigen Orten des Königreichs Burmah dem Boden in beträchtlicher Menge entfliessende Naphtha haben Warren de la Rue und H. Müller (*Chem. Gaz.* No. 335, pag. 375) untersucht. Die unter dem Namen „Burmah-Naphtha oder Rangoon-Theer" bisweilen exportirte Substanz ist bei gewöhnlicher Temperatur von der Consistenz des Gänsefettes, leichter als Wasser, gewöhnlich grünlichbraun gefärbt und von eigenthümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Sie dient den Eingebornen hauptsächlich als Brennstoff in den Lampen, aber auch als Salbe, und wird durch Abteufen von Brunnen, in denen sie sich allmählich ansammelt, gewonnen.

Da nach der Ansicht der Verf. alle unter dem Namen Petroleum zu begreifenden Substanzen durch trockne Destillation der Rückstände einer früheren Schöpfung entstehen, so untersuchten sie auch von diesem Gesichtspunkte aus die Burmah-Naphtha.

Einige Tonnen davon wurden durch zuverlässige Hand an der Quelle gesammelt, und so reichlich dies Material zu sein scheint, so war es doch für die Ermittlung gewisser Bestandtheile noch nicht ausreichend, z. B. für die Abscheidung einiger organischer Basen.

Der Rangoon-Theer enthält 96 p. C. flüchtige Bestandtheile, theils feste, theils flüchtige. Wird durch denselben Wasserdampf von verschiedenen Temperaturen geleitet, so nimmt der Dampf von 100° C. 11 p. C. eines von festen Kohlenwasserstoffen völlig freien Oeles mit, der Dampf von 110

s 145° C. 10 p. C. eines von festen Bestandtheilen nahezu
eien Produkts, Dampf vom Schmelzpunkt des Bleis 20 p. C.
nes bei 0° noch flüssigen, aber feste Theile enthaltenden
els. Bei höheren Temperaturen erhält man ein Destillat,
elches beim Abkühlen erstarrt und 31 p. C. einer krystal-
nischen Substanz liefert, und endlich zuletzt noch 21 p. C.
ines Destillats, in welchem die flüssigen Bestandtheile
ie überwiegenden sind. In der letzten Periode der Ope-
ation wird das Destillat sehr dunkel, pechartig und beträgt
' p. C, der Rückstand in der Retorte ist coakähnlich und
nthält erdige Substanzen.

Alle verschiedenen Destillate sind leichter als Wasser.
Die jenseits 145° C. gewonnenen setzen in Frostmischung
este Bestandtheile ab und man kann überhaupt aus dem
angoon-Theer 10—11 p. C. feste Stoffe (Paraffin) erhalten.

Das *feste Produkt*, durch Pressen, Behandlung mit
ochender concentrirter Schwefelsäure, Auswaschen mit
Wasser und alkalischer Flüssigkeit und erneutes Destilliren
ereinigt, besteht aus einer farblosen Materie, aus welcher
ie noch anhängenden Theile flüssiger Kohlenwasserstoffe
ermittelst hydraulischer Pressen und Aussetzen an die
uft entfernt werden können. Durch fractionirte Krystal-
sation aus Alkohol lässt sich dieselbe in mindestens zwei
Verbindungen scheiden, die entweder aus C_nH_n oder C_nH_{n+1}
estehen und sich in ihren physikalischen Eigenschaften
on einander unterscheiden.

Die *flüssigen Bestandtheile*, von den festen befreit und
weimal im Dampfstrom rectificirt, gaben kein Produkt
on constantem Siedepunkt und bei der fractionirten Des-
llation für sich zeigte es sich, dass bei 100° Substanzen
on 300° Siedepunkt mit übergerissen waren. Zwar konnte
an innerhalb kleiner Temperaturabstände Destillate von
räglich constantem Siedepunkt auffangen, aber fractio-
irte Destillation konnte zu keiner entscheidenden Tren-
ung führen. Man nahm daher seine Zuflucht zu chemi-
chen Processen.

Durch concentrirte Schwefelsäure wie durch concen-
irte Salpetersäure liessen sich einerseits gepaarte Schwe-

felsäuren, andererseits Nitroverbindungen abscheiden, von denen letztere bisweilen durch Schwefel-Salpetersäure in Di- und Tri-Nitroprodukte umgewandelt und so durch fractionirte Krystallisation trennbar wurden. Der auf diese Weise zu entfernende Antheil der Kohlenwasserstoffe ist jedoch, verglichen mit der Gesammtmenge, nur ein unbedeutender und zwar der geringste unter den Kohlenwasserstoffen von niedrigstem Kochpunkt, zunehmend unter denen von höherem Siedepunkt. Die Nitroverbindungen sind flüssig aus den Kohlenwasserstoffen unter 200° C. Siedepunkt, harzähnlich aus denen von höherem Kochpunkt. Zur Behandlung mit Schwefelsäure oder Salpetersäure wurden immer solche Destillate gewählt, die zufolge ihres Siedepunkts innerhalb gewisser Grenzen homogen zu sein schienen. Auf diese Art wurden gewonnen: *Nitrobenzol, Dinitrotoluol, Trinitroxylol* und *cumolschwefelsaurer Baryt.* Aber ausser diesen waren noch andere Verbindungen vorhanden, die erst später untersucht werden sollen.

Auch die Reduction der Nitroverbindungen sowohl nach Bechamp's Methode (s. dies. Journ. LXII, p. 469) als nach der Zinin's wurde in Anwendung gebracht und die letztere oft als zweckmässiger erkannt. Auf diese Art gewann man eine ansehnliche Menge Anilin, ferner Toluidin und einige neue Basen, darunter eine in schönen Nadeln und gefärbt wie Alizarin.

Die durch Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angreifbaren Kohlenwasserstoffe, im Wasserstoffstrom über Natrium destillirt, bleiben selbst in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether flüssig, schwanken im Siedepunkt zwischen 50° C. und über 400°, zeigen jedoch grössere Constanz bei gewissen Temperaturen im Sieden, als vor der Behandlung mit Säuren. Zur Analyse wurden die Produkte, die innerhalb derselben Temperaturabstände von 5° C. destillirten, gewählt, und die Zahlen derselben führten zu der wahrscheinlichen Formel C_nH_{n+1}.

Substitutionsprodukte mit Chlor oder Jod daraus zu gewinnen, gelang nur theilweis. Brom scheidet die Kohlenwasserstoffe in zwei verschiedene Körper; ein Gleiches bewirkt die mit wasserfreier gesättigte concentrirte Schwe-

äure. Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt bisweilen Ganze, andere Male zersetzt sie sich und es wird weflige Säure frei.

Das Destillat von 90—100° C. Siedepunkt wurde nach hrmonatlicher Behandlung mit Chlor nicht weiter angeffen und bestand aus $C_{26}H_{22}Cl_6$, entspricht also dem hlenwasserstoff $C_{26}H_{28}$, dessen Siedepunkt man freilich l höher erwarten sollte.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure während iger Monate verwandelten sich die flüssigen Kohlenasserstoffe, die durch concentrirte Säuren unverändert eben, in ein Gemisch sehr verschiedener Säuren, aus lchem Bernsteinsäure und andere Säuren der Reihe $H_{n-2}O_8$ isolirt wurden; aber es fanden sich auch einige nige aus der Reihe $C_nH_nO_4$.

Das rohe Destillat der Burmah-Naphtha giebt bei derlben Behandlung einige aromatische Säuren aus der nzolreihe und deren Isomeren, aber verschieden von len bis jetzt bekannten.

XLII.

Ueber das Acetal und die Glykole.

Von

Ad. Wurtz.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 9.) p.478.)

Die widersprechenden Ansichten über die Constitution s zuerst von Döbereiner unter den Oxydationsprokten des Alkohols gefundenen Acetals veranlasste mich, sselbe zum Gegenstande einer Untersuchung zu machen ren Resultate folgende sind.

Ich habe schon früher (dieses Journal Band LXIX, ş. 111 resp. 113) gefunden, dass sich das Acetal in bechtlichen Mengen bildet, wenn man ein Gemisch von

Alkohol, Braunstein und Schwefelsäure der Destillation unterwirft. Das zugleich entstehende viel flüchtigere Aldehyd kann durch fractionirte Destillation der erhaltenen Flüssigkeit getrennt werden. Es scheint diese Darstellungsweise der bisher üblichen vorgezogen werden zu müssen.

Wenn man Acetal mit concentrirter Salzsäure behandelt, so löst sich dasselbe, die erhaltene Flüssigkeit schwärzt sich im Verlauf von einigen Tagen und enthält dann beträchtliche Mengen Chlorwasserstoffäther.

Phosphorsuperchlorür übt eine sehr energische Reaction auf das Acetal aus unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoffäther.

Das Acetal liefert beim Erhitzen mit seinem mehrfachen Gewicht Essigsäuremonohydrat in einer zugeschmolzenen Röhre Essigäther und es bildet sich auf 1 Aequiv. Acetal mehr als 1 Aeq. Essigäther.

Diese Versuche beweisen, dass das Acetal 2 Aethylgruppen enthält*). Man kann es als ein Diäthylglykol betrachten und seine Constitution durch die Formel ausdrücken:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_4 = C_{12}H_{14}O_4.$$

Ist das Acetal so zusammengesetzt, so muss man die eine oder die andere der Aethylgruppen durch Methyl ersetzen können. Der Versuch zeigte, dass dies möglich sei. Destillirt man nämlich ein Gemisch von Alkohol und Holzgeist mit Schwefelsäure, so erhält man Verbindungen:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4 \text{ und } \left.\begin{matrix}C_4H_4\\C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_4,$$

welche ich durch fractionirte Destillation trennte. Die erste der Verbindungen siedet bei 85°, die zweite bei 55°.

Bei dieser Gelegenheit theile ich mit, dass es mir gelungen ist, das Propylglykol und das Amylglykol dar-

*) Stass, der zuerst die richtige Formel des Acetals gegeben hat, betrachtet es als eine Verbindung von 1 Molecül Aldehyd mit 2 Molecülen Aether.

stellen. Lässt man Propylenbromür $C_6H_4Br_2$ auf essigsaures Silberoxyd einwirken, so erhält man unter andern Produkten eine gewisse Menge des zweifach-essigsauren Propylglykols.

Dieses Produkt gab bei der Analyse:

Kohlenstoff 52,9, Wasserstoff 7,9,

entsprechend der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_6 \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_4 = C_{14}H_{12}O_8,$$

welche verlangt Kohlenstoff 52,5 und Wasserstoff 7,5.

Ich habe das zweifach-essigsaure Amylglykol dargestellt durch Einwirkung des Amylenbromürs $C_{10}H_{10}Br_2$ auf essigsaures Silberoxyd.

Es gab bei der Analyse:

Kohlenstoff 57,2, Wasserstoff 8,9,

entsprechend der Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_{10} \\ C_4H_3O_2 \\ C_4H_3O_2 \end{matrix}\right\} O_4 = C_{18}H_{16}O_8,$$

welche verlangt Kohlenstoff 57,4 und Wasserstoff 8,5.

Diese Thatsachen berechtigen zur Annahme, dass jedem Alkohol der Reihe $C_nH_{n+2}O_2$ ein Glykol entspreche.

Es ist nicht uninteressant, die Entstehungsweise der Glykole zu betrachten. Diese Körper deriviren von Kohlenwasserstoffen C_nH_n durch folgende Vorgänge. Die Jod- oder Bromverbindung eines Kohlenwasserstoffs ($C_nH_nBr_2$ oder $C_nH_nJ_2$) kann in Glykol umgebildet werden, wenn jedes Aequivalent Brom oder Jod durch 1 Aeq. Sauerstoff und 1 Aeq. Wasser ersetzt wird. Es scheint dies Verfahren zur Darstellung der dreiatomischen Alkohole oder der Glycerine zu führen. Man würde auch in der That aus einer Verbindung $C_nH_{n-1}Br_3$ durch Ersetzung eines jeden Aeq. Brom durch HO_2 ein Glycerin erhalten. Ich habe in dieser Hinsicht folgende Versuche gemacht.

Es wurde Jodoform C_2HJ_3 mit 3 Aeq. essigsaurem Silberoxyd gemischt, der Mischung eine kleine Menge Wasser zugesetzt und dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Hierbei bildete sich Jodsilber,

Essigsäure und es entwickelt sich langsam Kohlenoxyd. Die Reaction ist eine etwas verschiedene, wenn man Alkohol zur Mischung des Jodoforms und Silbersalzes setzt. In diesem Falle bildet sich ebenfalls Jodsilber bei gewöhnlicher Temperatur, es entwickelt sich aber nur eine kleine Menge Kohlenoxyd, die Flüssigkeit wird sauer und es entsteht Essigäther und wahrscheinlich Ameisensäure.

Wenn man das trockne Gemenge des Jodoforms mit dem essigsauren Silberoxyd auf 100° erhitzt, so tritt eine sehr lebhafte Reaction ein, es entwickelt sich reichlich CO und die Essigsäure wird frei. Bei allen diesen Reactionen war es mir nicht möglich, die Entstehung des Triacetins des Methylglycerins $\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$ nachzuweisen, obwohl ich dies hoffte, da das entsprechende Triäthylin wirklich existirt.

Letztere Verbindung erhielt Williamson bekanntlich durch Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf Chloroform; ihre Zusammensetzung ist durch die Formel ausgedrückt:

$$\left.\begin{matrix}C_2H\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right\}O_6 = C_{14}H_{16}O_6.$$

Die Entwicklung des Kohlenoxyds in oben beschriebenem Versuch erklärt sich, wenn man bedenkt, mit welcher Leichtigkeit das Methylglycerin, $C_2H_4O_6$, in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt.

In einer frühern Abhandlung (dies. Journ. LXIX, 1) erwähnte ich eines Körpers, durch Einwirkung des Aethyljodürs auf essigsaures Silberoxyd erhalten, der bei 2[illegible] siedet und das Acetin des Aethylglycerins, $C_4H_6O_6$, sein scheint. Bei Wiederholung der Versuche erhielt ich dieselben Resultate; es giebt dieser Körper bei der Analyse

Kohlenstoff, 46,6, Wasserstoff 6,2.

Die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\(C_4H_3O_2)_3\end{matrix}\right\}O_6$ (Triacetin des Aethylglycerins) erfordert:

Kohlenstoff 47,0, Wasserstoff 5,9.

Endlich fand ich, dass das gechlorte Amylenchlorür $C_{10}H_9Cl_3$, langsam auf essigsaures Silberoxyd bei 1[illegible]

girt. Ich hoffe, dass sich dabei das Acetin des Amylcerins, $C_{10}H_{12}O_6$, bilden werde.

Noch mache ich auf die Beziehungen aufmerksam, welche zwischen dem Sauerstoff des Alkohols, des Glykols und des Glycerins und den basischen Eigenschaften dieser Verbindungen stattfinden. Diese Beziehungen werden deutlich, wenn wir für den Essigäther, das zweifach-essigsaure Glykol und das Triacetin folgende Formeln annehmen:

$C_4H_3O_3, C_4H_5O$ oder $\bar{A}c, C_4H_5O$, Essigäther.

$(C_4H_3O_3)_2, C_4H_4O_2$ oder $\bar{A}c_2, C_4H_4O_2$, zweifach-essigsaur. Glykol.

$(C_4H_3O_3)_3, C_6H_5O_3$ oder $\bar{A}c_3, C_6H_5O_3$, Triacetin.

Bei Betrachtung dieser Formeln sieht man, dass hier, wie in der unorganischen Chemie, die Zahl der Säureäquivalente, welche eine Base sättigen, in Beziehung steht zur Anzahl der darin enthaltenen Sauerstoffäquivalente.

XLIII.

Ueber die Bestandtheile des Saftes der Rhabarber.

Von

E. Kopp.

(*Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 9) p. 475.*)

In mehren Gegenden Englands, z. B. Yorkshire und Lancashire wird die Rhabarber cultivirt und Stengel und Blätter als Nahrungsmittel gebraucht. Der Saft dieser Pflanze hat einen sehr deutlich sauren, aber nicht unangenehmen Geschmack, weshalb es mir interessant schien, denselben auf seine Bestandtheile zu untersuchen. Die Wurzel der Pflanze wurde nicht untersucht.

100 Kilogrm. Stengel und Blätter der Rhabarber gaben beim Auspressen ungefähr 85 Liter eines trüben Saftes, aus welchem sich viel Chlorophyll absetzte. Die Dichte des geklärten Saftes lag zwischen 0,015 und 0,020. Ein Liter eines Saftes von 0,017 spec. Gewicht bedurfte zur vollständigen Sättigung eine Quantität Alkali, welche 8 Grm. concentrirter Schwefelsäure entspricht.

Zur Bestimmung der organischen Säuren im Safte wurde eine Portion desselben durch Kochen geklärt. Nach dem Abfiltriren des Eiweisses wurde der klare und fast farblose Saft mit Kalkmilch gesättigt. Es entstand ein reichlicher Niederschlag von oxalsaurem Kalk, in welchem kein weinsaurer Kalk nachgewiesen werden konnte. Die abfiltrirte Flüssigkeit besitzt einen deutlichen ammoniakalischen Geruch, sie giebt beim Kochen aufs Neue einen geringen Niederschlag von citronsaurem Kalke.

Die vom citronsauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine ziemliche Menge äpfelsauren Kalks, der sich beim Eindampfen als graulicher Niederschlag ausscheidet. Nach dem Waschen mit ein wenig kaltem Wasser, Auspressen und Auflösen in heisser verdünnter Salpetersäure erhielt ich eine schöne Krystallisation von zweifach-äpfelsaurem Kalk.

Die Aepfelsäure wurde an ihren Eigenschaften und durch Verbrennen des Silbersalzes erkannt; das bei 80° getrocknete Silbersalz gab beim Verbrennen 61 p. C. metallisches Silber.

Die Asche der Pflanze enthält ausser einer bedeutenden Menge Kali noch kleine Mengen von Natron, Kalk, Magnesia und Eisen, so wie Kieselsäure, Chlorwasserstoff-, Schwefel- und Phosphorsäure.

50 Liter des Saftes wurden anfangs über freiem Feuer, dann im Wasserbade bis zum Syrup abgedampft. Nach einigen Tagen war eine reichliche körnige Krystallisation in der braunen dicken Flüssigkeit entstanden.

Der Syrup hatte einen sehr süssen Geschmack, nach dem Abfiltriren und Auspressen der Krystalle lieferte derselbe, der Gährung unterworfen, eine bedeutende Quantität Alkohol.

Die ausgepresste krystallinische Masse gab nach dem Auflösen in kochendem Wasser sehr viel fast farblose Krystalle von saurem äpfelsauren Kali. Auch die Mutterlauge lieferte beim weitern Eindampfen aufs Neue Krystalle, die aber unreiner waren. Das zuerst erhaltene Salz ist frei von Oxalsäure und Ammoniak, die aus der Mutterlauge erhaltenen Krystalle enthalten dagegen grosse Mengen von einfach- und doppelt-oxalsaurem Ammoniak.

Ein Liter Saft von Rhabarber liefert leicht 14—18 Grm. fast farbloses saures äpfelsaures Kali und es kann deshalb diese Pflanze zur Darstellung der Aepfelsäure angewendet werden.

Das Kalisalz ist in warmem Wasser viel löslicher als in kaltem, es krystallisirt leicht, ist wasserfrei und hat die Zusammensetzung:

$$C_4H_2O_4, HO + C_4H_2O_4, KO.$$

Das Salz giebt beim Verbrennen ungefähr 40 p. C. kohlensaures Kali, das von der schwer verbrennlichen Kohle durch nochmaliges Auflösen leicht befreit werden kann.

Ausser dem zweifach-äpfelsauren Kali scheint noch ein vierfach-saures Salz zu existiren. Fügt man zu neutralem äpfelsauren Kali einen Ueberschuss von Aepfelsäure, oder besser, verdampft man Rhabarbersaft, so entstehen oft Krystalle, welche nach dem Trocknen bei 100° beim Verbrennen nur 28 — 32 p. C. kohlensaures Kali liefern. Vierfach-äpfelsaures Kali müsste 24 p. C. liefern. Diese Krystalle scheinen daher ein Gemenge von Aepfelsäure und zweifach-saurem Salz zu sein, oder aus vierfach- und zweifach-äpfelsaurem Kali zu bestehen. In diesem Falle hätte die Aepfelsäure Aehnlichkeit mit der Oxalsäure.

Versuche, den Weinstein in der Wollfärberei durch zweifach-äpfelsaures Kali zu ersetzen, zeigten, dass dies in den meisten Fällen geschehen kann, indessen zeigten sich Verschiedenheiten in den Nuancen. Das mit zweifach-äpfelsaurem Salze erhaltene Scharlach neigt sich etwas mehr ins Orange, als das mit Weinstein erhaltene u. s. w. Eben so können die Weinsäure und Citronsäure in den Mordants für den Zeugdruck durch Aepfelsäure ersetzt werden.

Die Vegetation der Rhabarber ist eine so üppige un
ihre Cultur, selbst in sehr nördlichen Gegenden, so leic
dass dieselbe vielleicht mit Vortheil zur Gewinnung v
zweifach-äpfelsaurem Kali angebaut werden könnte.

XLIV.

Notizen.

1) *Ueber neue Gasbrenner, welche sich Gasingenieur Elsner patentiren liess.*

Im ersten Novemberheft 1856 des polytechnische
Journals befindet sich eine Zeichnung und Beschreibun
neuer Gasbrenner von Gasingenieur Elsner in Berlin
welche sich derselbe im Januar 1856 für das Königreic
Hannover auf 5 Jahre patentiren liess.

Dieses veranlasst mich zu folgender Erklärung.

Auf Antrag des Hrn. Hofrath Dr. Bunsen, Professor dahier, wurde im Sommer 1854 ein neues chemisches Laboratium hierselbst erbaut, welches mit Gaseinrichtung versehen werden sollte. Zu diesem Zwecke wurden verschiedene Brenner geprüft, aber keiner entsprach den Anforderungen. Im Herbst 1854 erhielt ich von Herrn Hofrath Bunsen den Auftrag, einen Brenner zu construiren, welcher ohne Anwendung von Drahtnetzen im Stande sei, das Gas mit atmosphärischer Luft gemischt zur Verbrennung zu bringen, um dadurch eine vollkommen russfreie Flamme zu erhalten*); eine Probe, welche nach Angabe desselben gemacht wurde, erwies die Möglichkeit der Ausführung. Nach vielen Versuchen gelang es endlich, einen Brenner zu construiren, welcher den Anforderungen entsprach, und an Ostern 1855 war das neue chemische La-

*) Ueber die chemischen Vorgänge in der Flamme des Leuchtgases, siehe Poggendorff's Annalen. 1856. No. 11. S. 389.

ratorium dahier mit 50 solcher Brenner versehen. Bald rauf vereinfachte ich die Construction und liess im Mai 55 folgendes Preisverzeichniss für Bunsen'sche Leuchtsapparate nebst empfehlendem Vorwort drucken und erbreiten.

„Nach einem von Herrn Hofrath Dr. Bunsen angeebenen Principe hat Unterzeichneter Gasapparate conruirt, wodurch ohne Anwendung von Drahtnetzen eine öllig rusfreie, nicht leuchtende Gasflamme und eine Erparung von Leuchtgas erzielt wird.

Die Apparate sind einfacher, dauerhafter und wohler, als alle andern bisher im Gebrauche gewesenen, urch ihre Form zur wissenschaftlichen, technischen und onomischen Verwendung viel geeigneter, und dürften el dazu beitragen, das Leuchtgas zu thermischen Zwecken gemein zu machen.

Heidelberg, im Mai 1855. Desaga.

Preis-Verzeichniss

der Bunsen'schen Leuchtgas-Apparate von

P. Desaga,

Universitäts-Mechanikus in Heidelberg.

No. 1.	Gaslampe, vollkommen rusfrei, zum Kochen und Erhitzen, à	1 Fl.	36	Kr.
No. 2.	Gaslampe wie No. 1., mit Stativ, für Chemiker, besteht aus:			
	a. 1 Stativ, massiv von Eisen	— „	54	„
	b. 1 Ring, verschiebbar mit Stellschraube	— „	48	„
	c. 1 Gaslampe mit verschiebbarem Träger u. Stellschraube	2 „	48	„
	d. 1 Porcellanschale mit Ausguss und Träger	— „	42	„
	e. 1 Löthrohrvorrichtung	— „	12	„
		5 Fl.	24	Kr.
No. 3.	Blastischvorrichtung, auch als Knallgasgebläse zu gebrauchen	4 Fl.	48	Kr.“

Die Construction der in diesem Preisverzeichniss angeführten Brenner ist dieselbe, welche von Herrn Elsner beschrieben ist und worauf sich derselbe im Januar 1856 ein Patent ertheilen liess.

Folgende Thatsachen verdienen hier noch erwähnt zu werden.

Im Sommer 1855 war eine Apotheker-Versammlung in Bonn, wohin ich Muster und Preisverzeichnisse sandte und darauf hin mehrere Bestellungen erhielt.

Im Herbste desselben Jahres erschien schon mein Preisverzeichniss No. 2. mit einigen Abänderungen und Zusätzen.

Zu Ende des Jahres 1855 war bereits eine grosse Anzahl dieser Brenner nach allen Richtungen hin verkauft.

Nachdem hier alles der Wahrheit gemäss berichtet, ersuche ich die Redactionen von Zeitschriften, welche sich dafür interessiren, besonders die, welche den Aufsatz des Herrn Elsner bereits aufgenommen haben, im Interesse der Wahrheit auch diese Erklärung aufnehmen zu wollen. Desaga.

Heidelberg, im Februar 1857.

---

2) *Ueber eine neue Säure, durch Oxydation des Terpenthinölhydrats erhalten.*

Von J. Personne.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 10.) p. 553.)

Die bis jetzt bekannten Säuren des Terpenthinöls sind durch Oxydation desselben mit mehr oder weniger verdünnter Salpetersäure erhalten worden. Sie sind die Terpenthinsäure, $C_{14}H_9O_7$,HO von Bromeis und Rabourdin und die Pyroterpenthinsäure, die Terephtalinsäure, $C_{16}H_4O_6$, 2HO, Terebenzinsäure, $C_{14}H_6O_3$,HO und die Terechrysinsäure, $C_6H_3O_4$,HO von Caillot. Vergleicht man die Formeln dieser Säuren mit der des Terpenthinöls, so ist es schwer, ihre Entstehungsweise zu erklären. Die oxydirende Wirkung der Salpetersäure ist sehr complicirt und sie be-

wirkt die gleichzeitige Bildung verschiedener Körper, so wie secundärer Produkte. Der Verf. hat daher einen oxydirenden Körper gesucht, dessen Elemente nicht so leicht veränderlich sind. Indem er den Dampf von Terpenthinölhydrat, $C_{20}H_{16}, 4HO$, über Natronkalk streichen liess, der auf 400° erhitzt war und das Produkt mit Salzsäure behandelte, erhielt er eine neue Säure.

Diese Säure ist fest, weiss, hat schwachen Bocksgeruch und ist schwerer als Wasser. Sie schmilzt bei 90° und destillirt bei 250°; während der Destillation scheint sich ein kleiner Theil zu zersetzen. Die Säure ist fast unlöslich in kaltem, viel löslicher in kochendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten aus letzterem in Form eines weissen Pulvers ab, das aus kleinen Krystallnadeln besteht; in Alkohol und in Aether ist sie sehr löslich. Beim Sublimiren krystallisirt sie in kleinen Blättchen, ihr Dampf ist stark reizend.

Durch Analyse des Kalksalzes und des Silbersalzes, der krystallisirten und der sublimirten Säure gelangte der Verf. zu der Formel:

$$C_{16}H_{10}O_4.$$

Die Analyse des Kalksalzes gab im Mittel aus 10 Analysen: CaO = 17,68 p. C.

Die Analyse des Silbersalzes gab im Mittel aus 3 Analysen: C = 38,92; H = 3,70 p. C.

Die Analyse des Silbersalzes gab im Mittel aus 4 Analysen: Ag = 43,90 p. C.

Die Formel:

$$C_{16}H_9O_3, HO$$

verlangt im Kalksalze 17,83 p. C. CaO, im Silbersalze:

C = 39,18; H = 3,67; Ag = 44,08.

Das Kalksalz besteht aus kleinen, weissen und seidenglänzenden Nadeln, es hat das Ansehen des schwefelsauren Chinins. Das Silbersalz ist sehr leicht löslich in siedendem Wasser. Das Bleisalz ist nicht krystallinisch, es sieht getrocknet wie Gummi arabicum aus. Der Aether der Säure entsteht leicht, sein Geruch ist ähnlich den Aethern der flüchtigen Fettsäuren und erinnert an den der Birnen und Ananas.

Die *Terebenthilsäure*, $C_{16}H_{10}O_4$, wie der Verf. die neue Säure nennt, stellt sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zwischen die Caprylsäure, $C_{16}H_{16}O_4$ und die Toluylsäure, $C_{16}H_8O_4$.

Bei der Bildung dieser Säure entweichen Sumpfgas und freier Wasserstoff, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C_{20}H_{20}O_4 = C_{16}H_{10}O_4 + 4CH_2 + 2H.$$

Ausserdem entsteht dabei noch eine kleine Menge flüssiges Terpenthinölhydrat (Terpinol). Die Entwicklung des Gasgemenges geht leicht zu heftig vor sich und kann Explosionen verursachen, wenn man ähnlich wie bei Darstellung der Campholsäure zugeschmolzene Röhren anwendet; besser ist es, sich einer an dem einen Ende offenen Röhre zu bedienen und folglich gewöhnlichen Druck anzuwenden.

3) *Ueber die Löslichkeit der Farbstoffe des Krapps*

in Wasser zwischen 100 und 250° haben Plessy und Schützenberger (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 3.) pag. 167) Versuche angestellt, zu welchen sie einen nach Gerber und Dollfus dargestellten concentrirten Auszug mittels Holzgeist anwandten.

10 Grm. dieses Auszugs, vorsichtig mit 100 Grm. destillirtem Wasser zerrieben, wurden in eine kupferne Röhre eingeschlossen, welche mit einem kupfernen Stöpsel verschraubt war. Der Apparat wurde im Oelbade während 15 Minuten auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich die Flüssigkeit in der Röhre gänzlich angefüllt mit schönen blassrothen Krystallnadeln. Es war leicht, diese Krystalle durch Abgiessen von dem überschüssigen ungelösten Extracte zu trennen, das sich im untern Theil der Röhre als fester Kuchen fand. Letzteres lieferte bei wiederholtem Behandeln mit 100 Grm. Wasser eine neue Quantität Krystalle; erst nach neunmaligem Ausziehen mit Wasser löste dieses keinen Farbstoff mehr auf. Die auf diese Weise gesammelten Krystalle betrugen $^1/_4$ vom angewendeten Extract. Der ausgezogene Rückstand bestand

s einem braunen Harze, dessen alkoholische Lösung h nicht mehr violett mit Ammoniak färbte.

Der auf diese Weise erhaltene Farbstoff war schon hr rein, er wurde jedoch nochmals aus Wasser bei 250° nkrystallisirt, um ihn von einer kleinen Menge Harz i befreien, das ihm anhaften könnte. Nach dieser einigung hatte der Farbstoff alle Eigenschaften des sub-nirten Alizarins, seine Identität mit demselben wurde rch die Resultate der Analyse bestätigt.

Sublimirtes oder das auf die beschriebene Weise dar-stellte Alizarin besitzen gleiches Färbevermögen, da-gen ein 80 Mal grösseres, als guter Krapp, und ein Mal grösseres, als Garancin.

Die Löslichkeit des Alizarins in Wasser ist annähernd gende:

Bei 100°	lösen	100	Grm.	Wasser	0,034	Alizarin.
Bei 150°	„	100	„	„	0,035	„
Bei 200°	„	100	„	„	0,82	„
Bei 225°	„	100	„	„	1,70	„
Bei 250°	„	100	„	„	3,16	„

---

4) *Ueber die Natur des flüssigen Sekrets von Käfern*

ind von J. Pelouze (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 3.) ag. 123) Versuche angestellt worden.

Die unter dem Namen Laufkäfer (*Carabus niger* und *arabus auratus*) bekannten Insekten haben am Unterleibe ne Drüse, die mit einer Flüssigkeit gefüllt ist, welche n Geruch der Buttersäure besitzt.

Um sich diese Flüssigkeit in grösserer Menge zu mmeln, ist es am einfachsten, den hintern Theil eines äfers in eine kleine Röhre einzuführen und das Insekt n Kopfe zu reizen; es spritzt alsdann durch den After ne Flüssigkeit aus, welche sich in der Röhre ohne Verlust mmelt. Gleichzeitig giebt das Insekt durch die Mund-fnung eine andere Flüssigkeit von sich, welche ausser-lb der Röhre bleibt und nicht untersucht werden konnte.

Dieses flüssige Sekret enthält eine bedeutende Quantität Buttersäure, wie der Geruch, das Verhalten gegen Lakmus, das Verhalten des Barytsalzes gegen Wasser und der mit Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur daraus dargestellte Aether bewiesen haben.

Der Vf. macht noch auf folgende Punkte aufmerksam. Es ist auffallend, dass die stickstofffreie Buttersäure sich unter dem Einfluss animalischer Stoffe bildet. Die Laufkäfer sind starke Fleischfresser und secerniren Buttersäure. Die Excremente der Fleischfresser enthalten Buttersäure, die der Herbivoren nicht. Die animalischen Stoffe geben bei der Fäulniss wie bekannt Buttersäure. Zucker, Gummi, Stärke etc. liefern mit Caseïn beträchtliche Mengen dieser Säure; aus diesen Körpern wird aber auch, wie der Verf. gefunden hat, Buttersäure gebildet, wenn sie mit verschiedenen Theilen des mit Wasser gewaschenen Darmkanals von Menschen oder von Hunden zusammengebracht werden.

Endlich erwähnt der Verf. noch einer ähnlichen Secretion, welche Pfaff bei der Larve von *Chrysomela populi* beobachtet und in welcher derselbe salicylige Säure nachgewiesen hat.

---

5) *Ueber eine eigenthümliche Zersetzung des schwefligsauren Ammoniumoxydes.*

Von Dr. Fr. Rochleder in Prag.

(A. d. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. XXII.)

Vor drei Jahren wurden einige Pfunde käufliches kohlensaures Ammoniak in möglichst geringer Menge von Wasser gelöst und mit einem Strom schwefliger Säure behandelt. Die schweflige Säure wurde mittelst Kohlen und Schwefelsäure entwickelt. Die Lösung von kohlensaurem Ammoniak wurde so lange der Einwirkung der schwefligen Säure ausgesetzt, bis kein Aufbrausen von entweichender Kohlensäure mehr stattfand und die Flüssigkeit einen heftigen Geruch nach schwefliger Säur-

zeigte. Die so bereitete Flüssigkeit wurde in einem Glaskolben aufbewahrt, der mit einem Kork und zum sichern Verschluss noch mit einer Kappe von vulkanisirtem Kautschuck verschlossen war. Im Verlauf der ersten zwei Jahre zeigte die Flüssigkeit keine Veränderung, obwohl das Gefäss drei Mal geöffnet wurde, um einen Theil des Inhaltes zu entleeren. Im dritten Jahre wurde der Kolben fünf Mal zu dem gleichen Zwecke geöffnet. Ich will noch bemerken, dass dieses Gefäss an einem gegen Norden befindlichen Fenster stand. Das zerstreute Tageslicht, nie das directe Sonnenlicht, konnte darauf einwirken. Die Temperatur schwankte zwischen -18^0 und $+22^0$ C. In den letzten drei Monaten wurde der Kolben nicht mehr geöffnet. In den letzten zwei Monaten setzte sich eine grosse Menge eines blassgelben Niederschlages am Boden und an den Wandungen ab. Ich übergab die wasserhelle Flüssigkeit sammt dem entstandenen Präcipitat dem Hrn. von Payr zur näheren Untersuchung. Der Niederschlag, ein Loth und darüber an Gewicht, erwies sich als Schwefel, löslich in Schwefelkohlenstoff und daraus krystallisirend. Nur Spuren blieben ungelöst. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthielt schwefelsaures Ammoniumoxyd, kleine Mengen von noch unzersetztem schwefligsauren Ammoniumoxyd und etwas unterschweflige Säure. An der Luft stehend, trübte sich die Flüssigkeit, beim Erhitzen wurde sie schnell milchig von ausgeschiedenem Schwefel. Die Flüssigkeit roch stark nach schwefliger Säure.

Aus diesen von Herrn v. Payr gefundenen Daten ergiebt sich, dass folgende Zersetzung stattgefunden hatte: Ein Theil der schwefligen Säure hatte Sauerstoff, und zwar die Hälfte seines Sauerstoffes, an die andere Hälfte der schwefligen Säure abgegeben. Dadurch entsteht aus $2S_2O_4 = S_2O_6 + S_2O_2$ oder Schwefelsäure und unterschweflige Säure. Da das schwefligsaure Ammoniumoxyd und zwar das saure Salz zur Hälfte in saures schwefelsaures Salz, zur Hälfte in saures unterschwefligsaures überging, so musste daraus neutrales schwefelsaures Ammoniumoxyd und freie unterschweflige Säure entstehen, diese letztere aber in schweflige Säure und Schwefel zerfallen. Eine

Flasche, vollgefüllt mit derselben Lösung, die hier eine solche Selbstentmischung erfahren hatte, war während drei Jahren, ohne geöffnet zu werden, im Dunkel aufbewahrt worden. Sie hatte nicht die geringste Veränderung erfahren. Die Oxydation der schwefligen Säure, welche auf Kosten des Sauerstoffes der Luft, in dem mehrmals geöffneten Gefässe begonnen hatte, setzte sich auf Kosten des Sauerstoffes eines Theils der schwefligen Säure nach dem Verschlusse fort.

---

6) *Ueber die Fällung verschiedener Salze aus ihren Auflösungen.*

Von F. Margueritte.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 1) p. 50.)

Wenn man zu einer Lösung von Chlornatrium flüssige Salzsäure bringt, so erhält man augenblicklich eine fast vollständige Fällung des Kochsalzes. Sättigt man eine Kochsalzlösung mit Chlorwasserstoffgas, so fällt das Salz bis auf einige Tausendtheile heraus und die darüber stekende Salzsäure ist fast vollkommen rein.

Aus einer Auflösung von Chlornatrium und Chlorkalium fällt das Kochsalz zuerst heraus, so dass man auf diese Weise bis zu einem gewissen Punkte eine Trennung beider Salze erzielen kann. Die Unlöslichkeit der beiden Chlorüre in Salzsäure ist so gross, dass selbst ihre schwefelsauren Salze zersetzt werden in unlösliche Chlorüre und in freie Schwefelsäure. Aus einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali wurde durch Sättigen mit Chlorwasserstoffgas 70 p. C. des Salzes in Chlorkalium umgewandelt, in der Flüssigkeit fand sich die entsprechende Menge freie Schwefelsäure.

Das Doppel-Sulfat von Kali und Magnesia erleidet eine ähnliche Zersetzung. Die schwefelsaure Magnesia wird nicht zersetzt und wird eben so wenig wie das Chlormagnesium durch Salzsäure gefällt, ausser bei einer gewissen Concentration.

Das schwefelsaure Natron wird unter diesen Umständen wegen der grossen Unlöslichkeit des Chlornatriums in Salzsäure auf das vollständigste zersetzt.

Der Verf. schlägt vor, diese Fällung des Kochsalzes und Chlorkaliums in der Industrie anzuwenden zur Darstellung von reinem Kochsalz, von Rohsalz und zur Abscheidung des Chlorkaliums aus der Mutterlauge der Salzteiche.

Das gefällte Kochsalz zeichnet sich durch schöne weisse Farbe, feine Zertheilung und Reinheit aus, es kann durch Trocknen im Ofen oder durch Waschen mit Wasser und Sättigen mit Soda leicht von anhängender Salzsäure befreit werden.

Die in so grossen Mengen in Sodafabriken sich entwickelnde Salzsäure könnte auf diese Art zweckmässig verwerthet werden.

---

7) *Ueber die Anwendbarkeit des Jodkaliums als Reagens auf Ozon*

hat S. Cloëz (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 1.) pag. 38) Versuche gemacht, die zu folgenden Schlüssen führten:

1) Das mit Jodkaliumkleister getränkte Papier kann nicht als sicheres Reagens auf Ozon benutzt werden, da es eine Bläuung erleidet in der freien atmosphärischen Luft, vermöge deren Gehalt an salpetrigen Dämpfen und Salpetersäure.

2) Es wird auch gebläut durch flüchtige Oele, welche von grünen Bäumen und aromatisch riechenden Pflanzen fortwährend ausgehaucht werden.

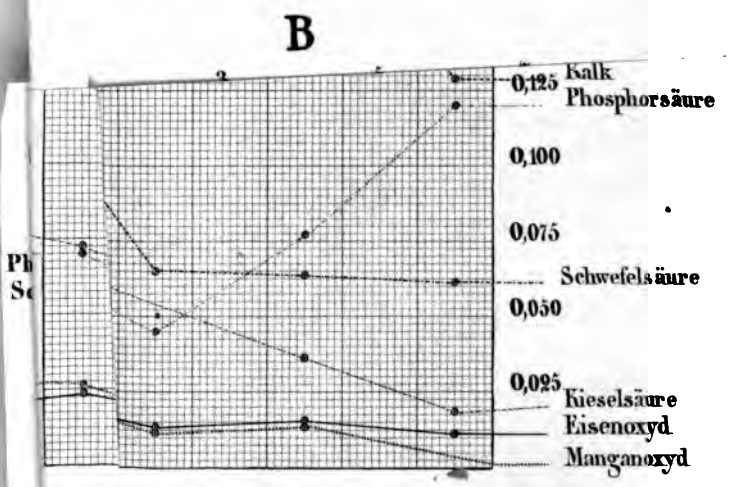
3) Ertheilt das Licht der feuchten Luft in einem verschlossenen Gefässe die Fähigkeit, das Papier ebenfalls zu bläuen, ohne dass man annehmen kann, es habe eine Bildung von Ozon stattgefunden.

4) Aus zahlreichen Versuchen des Verf. ergiebt sich ferner, dass der im Lichte sich aus grünen Pflanzentheilen entwickelnde Sauerstoff ohne Wirkung auf den Jodkaliumkleister ist.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

isch Blätter.



Journ. f. prakt. Chemie Bd. LXX. Heft 5.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY

ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS

XLV.
Ueber die Zusammensetzung der Epidote, Vesuviane und Granate.

Von
R. Hermann.

Die Epidote und Vesuviane sind in neuerer Zeit Gegenstand vieler Untersuchungen gewesen, die besonders deshalb ein höheres Interesse darbieten, weil es sich dabei um Fragen handelte, deren Lösung einen grossen Einfluss auf die allgemeineren Ansichten über die stöchiometrische Constitution der Mineralien ausüben wird.

Die Epidote und Vesuviane eigneten sich zu solchen Untersuchungen ganz besonders deshalb, weil sie häufig in frischen und rein ausgebildeten Krystallen vorkommen und weil deshalb bei ihnen weniger als bei andern Mineral-Gattungen eine Störung der chemischen Proportionen durch fremdartige Beimengungen oder Zersetzung zu befürchten ist.

Sonderbarer Weise sind aber die Chemiker, die sich mit Untersuchungen dieser Mineralien beschäftigten, alle zu verschiedenen Ansichten über ihre chemische Constitution gelangt. Es handelt sich daher jetzt weniger darum, neue Analysen anzustellen, als vielmehr darum, die verschiedenen Analysen richtig und vorurtheilsfrei zu interpretiren.

1. *Ueber die chemische Constitution der Epidote.*

Ich hatte gefunden, dass bei den Epidoten die Proportion $\dot{R} : \ddot{\dot{R}} : \ddot{S}i$ grossen Schwankungen unterworfen sei, dass aber in allen Fällen die Summe der Sauerstoff-Atome von $\dot{R} + \ddot{\dot{R}}$ gleich sei der Anzahl der Sauerstoff-Atome der Kieselsäure; die allgemeine Formel der Epidote wäre daher:

$$(\dot{R}\ddot{\dot{R}})_2\ddot{S}i.$$

Dabei hatte ich angenommen, dass in den Epidoten, eben so wie in den Turmalinen und Vesuvianen, eine geringe Menge von Kieselsäure durch Kohlensäure vertreten werde. Diese Ansicht stützte sich auf folgende Versuche:

1) Viele Proben der genannten Mineralien schäumten beim Zusammenschmelzen mit Boraxglas.

2) In starker Glühhitze erlitten dieselben einen nicht unbeträchtlichen Gewichtsverlust.

3) Bei Löthrohr-Proben, nämlich beim Erhitzen der genannten Mineralien im Glaskolben bis zum Schmelzen des Glases, entwickelten dieselben keine Spur von Wasser.

4) Beim starken Glühen in Porcellanröhren bis zum Schmelzen oder Erweichen der genannten Mineralien entwickelte sich ein Gas, welches Kalkwasser stark trübte und daraus reinen kohlensauren Kalk niederschlug.

Diese Facta sind durch neuere Untersuchungen anderer Chemiker vollkommen bestätigt worden; auch konnte aus ihnen zu der Zeit, als ich diese Versuche anstellte, kein anderer Schluss gezogen werden, als der: dass der flüchtige Bestandtheil der genannten Mineralien aus Kohlensäure bestehe, da bis dahin kein wasserhaltiges Mineral bekannt war, welches seinen Wassergehalt noch beim Schmelzpunkt des Glases zurückhalten konnte. Erst in neuerer Zeit hat man solche Mineralien kennen gelernt. Ich habe dies bereits bei den Turmalinen nachgewiesen und meine früheren Angaben über die Natur der flüchtigen Bestandtheile dieses Minerals in der Art berichtigt, dass dieselben vorzugsweise aus Wasser mit einer geringen Beimengung von Kohlensäure beständen. Dasselbe Resultat hat sich gegenwärtig in Betreff der Epidote aus den Versuchen von Scheerer und in Betreff der Vesuviane aus den Versuchen von Magnus und Rammelsberg ergeben.

Meine Analysen der Epidote bedürfen daher insofern einer kleinen Correctur, als die flüchtigen Bestandtheile vorzugsweise als Wasser zu berechnen sind.

Noch einen andern Einwand hat man gegen meine Analysen der Epidote erhoben. Rammelsberg und Stockar-Escher konnten nämlich in den von ihnen

ıtersuchten Epidoten keine Spur von Eisenoxydul finden. iese Chemiker sind demnach der Ansicht, dass das von ir gefundene Eisenoxydul während des Glühens des Mi-ɛrals durch Reduction von Eisenoxyd entstanden sei. Ich ɛdaure, dass ich mich dieser Ansicht nicht anschliessen ann. Der Grund, weshalb ich an meiner Ansicht fest alte, ist sehr in die Augen fallend; er besteht nämlich ı der Farben-Veränderung, welche Pulver von grünen der schwarzen Epidoten beim starken Glühen unter Zutritt on Luft erleidet. Dabei färbt sich das grüne oder graue ulver ziegelroth oder braun, während seine Farbe unver-ndert bleibt, wenn das Glühen unter sorgfältiger Abhal-ung von Zutritt von sauerstoffhaltiger Luft vorgenommen ird. Diese Farben-Veränderung, deren Grund offenbar ine höhere Oxydation des Eisens ist, könnte demnach icht eintreten, wenn das Mineral schon ursprünglich blos isenoxyd enthalten hätte. Alle schwarzen und grünen pidote können daher nicht blos Eisenoxyd, sondern üssen stets eine grössere oder geringere Menge von isenoxyd-Oxydul enthalten, weil sie sonst nicht schwarz der grün, sondern roth oder braun gefärbt sein würden. ei Untersuchung des grünen Epidots von Bourg d'Oisans Rammelsberg diese Farben-Veränderung nicht ent-ngen. Er sagt ausdrücklich, dass sich die Farbe des lvers dieses Minerals, nach mehrstündigem Glühen, aus ün in braun umgeändert habe. Natürlich konnte dann ldchlorid in der sauren salzsauren Lösung dieses Pul-rs keine Spur von Eisenoxydul mehr anzeigen.

Auch scheint mir das Goldchlorid als Reagens auf senoxydul nicht glücklich gewählt zu sein, da dasselbe cht sehr empfindlich ist. Ich habe in Lösungen, die ch so viel Eisenoxydul enthielten, dass sie durch Schwe-ammonium intensiv smaragdgrün gefärbt wurden, durch ldchlorid keine Spur von Reaction erhalten.

Mein Verfahren, Eisenoxydul in schwarzen und grünen pidoten und in grünen Vesuvianen nachzuweisen und zu stimmen, war folgendes. Das Pulver dieser Mineralien urde in doppelten Platintiegeln, die in einen Porcellan-egel eingesetzt und allesammt mit ihren gut schliessenden

Deckeln verschlossen wurden, in einem Muffelofen eine halbe Stunde lang einer starken Glühhitze ausgesetzt. Dabei muss man darauf sehen, dass der Ofen in voller Glühhitze sei, wenn die Tiegel eingesetzt werden, und dass das Feuer noch brenne, wenn man die Tiegel herausnimmt. Lässt man die Tiegel mit dem Ofen erkalten, so kann eine Oxydation des Pulvers durch den Sauerstoff der in den Ofen eindringenden Luft nicht wohl verhindert werden, während derselbe vollständig verbraucht wird, so lange das Feuer noch lebhaft brennt.

Das geglühte Pulver wird nun in einen mit Kohlensäure gefüllten Glaskolben geschüttet und mit einer hinreichenden Menge starker Salzsäure unter fortwährender Zuleitung von Kohlensäure gekocht. Nach seiner Zersetzung durch die Salzsäure wird zur sauren Flüssigkeit ausgekochtes Wasser gesetzt und die überschüssige Salzsäure unter fortwährendem Kochen mit reinem kohlensauren Kalke gesättigt. Hierauf wird die Flüssigkeit durch grobes Filtrirpapier rasch filtrirt und der Niederschlag ausgewaschen. In dieser Lösung zeigte Schwefelammonium stets einen stärkeren oder schwächeren Gehalt von Eisenoxydul an, wenn zu den Versuchen grüne oder schwarze Epidote oder grüne Vesuviane verwandt worden waren. Zu bemerken wäre nur noch, dass bei diesen Versuchen häufig ein Theil des Minerals unzersetzt bleibt. Man behandle demnach den Niederschlag, der durch Kochen mit überschüssigem kohlensauren Kalke erzeugt wurde, sammt dem Filter, auf dem er gesammelt wurde, mit schwacher Salzsäure und berechne die Menge des gelösten Minerals aus dem Niederschlage, den Ammoniak in dieser salzsauren Lösung hervorbringt.

Nach der, den Wassergehalt betreffenden, Correctur sind die Sauerstoff-Proportionen der von mir untersuchten Epidote folgende:

	Ṙ : R̈ : S̈i : Ḣ				(Ṙ R̈) : (S̈i + Ḣ)		(Ṙ) : (S̈i)	
ıdit, Achmatowsk	1	1,63	2,38	0,11	1	0,95	1	3,34
, do. a,	1	1,56	2,41	0,24	1	1,03	1	3,19
do. b,	1	1,53	2,44	0,24	1	1,05	1	3,20
Bourg d'Oisans	1	1,62	2,49	0,19	1	1,02	1	3,35
init, Werchneiwinsk	1	1,74	2,61	0,17	1	1,01	1	3,55
, Burowa	1	1,74	2,62	0,19	1	1,02	1	3,56
Arendal	1	1,91	2,64	0,35	1	1,02	1	3,50
Zoisit, Achmatowsk	1	2,01	2,77	0,37	1	1,04	1	3,67
do. Schumnaja	1	2,07	2,78	0,28	1	0,99	1	3,80
Zoisit, Faltigl	1	1,94	2,92	0,21	1	1,06	1	3,93
do Arendal	1	2,01	2,77	0,37	1	1,04	1	3,66

orstehende Analysen lassen sich mit den neuern ɜen der Epidote von Stockar-Escher, Scheerer ammelsberg nur vergleichen, wenn man, wie es Chemiker thaten, alles Eisen als Oxyd berechnet. diesem Falle erhält man folgende Sauerstoff-Proıen:

ıdit, Achmatowsk	1	2,69	3,14	0,14	1	0,88	1	4,71
, do. a,	1	1,76	2,56	0,26	1	1,02	1	3,43
do. b,	1	1,73	2,60	0,26	1	1,04	1	3,45
Bourg d'Oisans	1	2,20	2,95	0,23	1	0,99	1	4,10
.nit	1	2,00	2,82	0,18	1	1,00	1	3,91
, Burowa	1	2,25	3,03	0,22	1	1,00	1	4,22
Arendal	1	2,55	3, 2	0,41	1	0,99	1	4,24
Zoisit, Achmatowsk	1	2,23	2,94	0,39	1	1,03	1	3,91
do. Schumnaja	1	2,41	3,05	0,31	1	0,98	1	4,22
do. Faltigl	1	2,55	3,44	0,24	1	1,03	1	4,76
do. Arendal	1	2,23	2,94	0,39	1	1,03	1	3,91

tockar-Escher, Scheerer und Rammelsberg en bei der Annahme, dass in den Epidoten alles im Zustande von Oxyd enthalten sei, folgende Sauerroportionen:

Guttannen. S.-E.	1	2,29	2,97	0,26	1	0,97	1	4,07
do. Scheerer.	1	2,23	3,01	0,27	1	1,01	1	4,12
Sustenhorn. S.-E.	1	2,15	2,89	0,31	1	1,00	1	3,92
Locle. S.-E.	1	2,40	3,08	0,31	1	0,99	1	4,24
t S.-E.	1	2,28	2,92	0,26	1	0,96	1	4,07
Kaverdiras. S.-E.		2,28	2,87	0,30	1	0,96	1	3,99
Gotthardt. S.-E.		2,37	3,04	0,32	1	0,99	1	4,28
Bourg d'Oisans. S.-E.		2,35	3,01	0,32	1	0,98	1	4,13
do. do. Rammelsberg.	1	2,21	2,95	0,28	1	0,99	1	4,04
do. Scheerer.	1	2,21	2,95	0,28	1	0,99	1	4,04
Arendal. do.	1	2,21	2,94	0,28	1	0,99	1	4,04
Traversella. do.	1	2, 9	2,92	0,27	1	0,99	1	4,01

Berücksichtigen wir endlich noch die Orthite, die ebenfalls zur Familie der in der Epidotform krystallisirenden Mineralien gehören, so finden wir folgende Sauerstoff-Proportionen:

	$\dot{R} : \ddot{\dot{R}} : \ddot{S}i : \dot{H}$				$(\dot{R}\ddot{\dot{R}}) : (\ddot{S}i + \dot{H})$			$(\dot{R}) : (\ddot{S}i)$	
Ural-Orthit, Miask. Rammelsberg.	1	1,26	2,23	0,145	1	1,05		1	2,93
Ural-Orthit, Miask. Herm.	1	1,06	2,13	0,164	1	1,11		1	2.69
Orthit, Hitterö. Rammelsberg und Scheerer.	1	1,05	2,16	0,37	1	1,23		1	2,54
Orthit, N.-York. Bergmann.	1	0,78	1,89	0,28	1	1,22		1	2,20

Untersuchen wir jetzt, wie sich die verschiedenen Ansichten über die stöchiometrische Constitution der Epidote zu dem durch vorstehende Untersuchungen erhaltenen Sauerstoff-Proportionen verhalten.

Nach der älteren Ansicht sollen alle Epidote gleich zusammengesetzt sein und das Sauerstoff-Verhältniss von $\dot{R} : \ddot{\dot{R}} : \ddot{S}i$ soll den Zahlen 1 : 2 : 3 entsprechen. Diese Ansicht wird auch noch bis jetzt von Rammelsberg vertheidigt. Abgesehen von dem geringen Wassergehalt der Epidote stimmt aber diese Proportion sogar mit Rammelsberg's eigener Untersuchung des Epidots von Bourg d'Oisans nicht überein. Bei der Annahme, dass alles Eisen als Oxyd in diesem Minerale enthalten sei, betrugen seine Sauerstoff-Proportionen:

	$\dot{R}$	$\ddot{\dot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$
Nach Stockar-Escher	1	2,35	3,01	0,32
„ Rammelsberg	1	2,21	2,95	0,28
„ Scheerer	1	2,21	2,95	0,28
„ meinen Versuchen	1	2,20	2,95	0,23

Hier findet sich also ein grosser Ueberschuss von $\ddot{\dot{R}}$ über die theoretische Proportion. Die gewöhnliche Annahme, dass solche Differenzen von Unreinheit des Minerals, pseudomorpher Zersetzung oder fehlerhafter Untersuchung herrühren, kann hier auch nicht geltend gemacht werden, denn die von vier verschiedenen Chemikern, mit

verschiedenem Materiale desselben Fundorts angestellten Analysen stimmen zu gut unter einander überein.

Nimmt man dagegen an, dass der Ueberschuss von $\dddot{R}$ durch Oxydation von Eisenoxydul entstanden sei, was in der That meine Meinung ist, so würde in der nun entstehenden Proportion der Sauerstoff von $\ddot{S}i$ so gering ausfallen, dass auch in diesem Falle die gefundene Proportion nicht mit der theoretischen übereinstimmen könnte.

Ich fand nämlich nach der Bestimmung des im Epidot von Bourg d'Oisans enthaltenen Eisenoxyduls die Proportion 1 : 1,62 : 2,49 : 0,19.

Die ältere Ansicht über die stöchiometrische Constitution der Epidote dürfte daher wohl nicht länger haltbar sein.

Eine neue Ansicht über die Zusammensetzung der Epidote hat Scheerer aufgestellt. Danach sollen das Wasser: $\dot{R}$, und die Thonerde und das Eisenoxyd: $\dddot{S}i$ polymer-isomorph vertreten und die Mischung aller Epidote der Formel $(\dot{R})_3(\dddot{S}i)_4$ entsprechen. Ich habe obigen Tabellen die Berechnung der Sauerstoff-Proportionen der Epidote nach dieser Ansicht beigefügt. Das Resultat ist, dass diese Ansicht nicht mit meinen Untersuchungen der Epidote, bei denen das Eisenoxydul bestimmt wurde, übereinstimmt. Selbst bei der Annahme, dass in den Epidoten alles Eisen im Zustande von Oxyd enthalten sei, stimmen von elf meiner Analysen nur sieben mit der Scheerer'schen Ansicht überein. Auch muss ich bemerken, dass die Mischung der Orthite, die doch ebenfalls die Form des Epidots haben und von denen wir gut übereinstimmende Analysen verschiedener Chemiker besitzen, nicht durch die Formel $(\dot{R})_3(\dddot{S}i)_4$ ausgedrückt werden kann.

Was nun endlich meine Ansicht über die stöchiometrische Constitution der Epidote betrifft, so ist sie folgende. Ich nehme an, dass drei Atome $\dot{R}$ ein Atom $\dddot{R}$ vertreten können und dass die Grundmischung aller in der Form des Epidots krystallisirenden Mineralien aus dem Moleküle $(R\dot{R})_2\ddot{S}i$ bestehe. Dieses Grund-Molekül kann sich, ohne

Störung seiner Form, mit verschiedenen Mengen verschieden zusammengesetzter accessorischer Moleküle vereinigen.

Bei den Epidoten im engern Sinne besteht das accessorische Molekül aus $\dot{R}\dot{H}$, bei den Orthiten dagegen aus $\dot{H}$.

Die allgemeine Formel der Epidote im engeren Sinne ist daher $= (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n\dot{R}\dot{H}$ und die der Orthite $= (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n\dot{H}$.

Bei allen Epidoten im engern Sinne muss also die Summe der Sauerstoff-Atome von $(\dot{R} + \ddot{R})$ gleich sein der Summe der Sauerstoff-Atome von $(\ddot{S}i + \dot{H})$; bei allen Orthiten dagegen wird die Summe der Sauerstoff-Atome von $(\dot{R} + \ddot{R})$ gleich sein den Sauerstoff-Atomen von $\ddot{S}i$, wozu dann noch verschiedene Mengen von Wasser treten können.

Nach der oben entwickelten Ansicht, die den grossen Vortheil hat, dass mit ihr alle neueren Analysen von Epidoten und Orthiten übereinstimmen, würden die in der Form von Epidot krystallisirenden Mineralien folgende Zusammensetzung haben:

1) Epidot $= (\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i + n\dot{R}\dot{H}$. (a) $= (\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i$; (b) $= \dot{R}\dot{H}$.

Bezeichnung:	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
		$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
1/9 Epidot.	(9a + b)	1	0,952	0,048	1	0,91	0,04	1	1,63	2,38	0,11	Bucklandit, Achmatowsk. H.
1/8 do.	(8a + b)	1	0,941	0,059	1	0,95	0,06	1	1,74	2,61	0,17	Puschkinit, Werchneiwinsk. H.
1/6 do.	(6a + b)	1	0,92	0,08	1	0,95	0,07	1	1,62	2,49	0,19	Pistazit, Bourg d'Oisans. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,95	0,07	1	1,74	2,62	0,19	do. Burowa. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,94	0,09	1	1,56	2,41	0,24	do. Achmatowsk. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,96	0,09	1	1,53	2,44	0,24	do. do. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,07	2,78	0,28	Grüner Zoisit, Schumnaja. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,99	0,07	1	1,94	2,92	0,21	Grauer do. Faltigl. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,07	1	2,29	2,97	0,26	Epidot, Guttannen. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,93	0,08	1	2,23	3,01	0,27	do. do. S.
do.	do.	—	—	—	1	0,91	0,09	1	2,15	2,89	0,31	do. Sustenhorn. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,40	3,08	0,31	do. Locle. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,89	0,07	1	2,28	2,92	0,26	Escherit. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,87	0,09	1	2,28	2,87	0,30	Epidot, Kaverdiras. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,90	0,09	1	2,37	3,04	0,32	do. Gotthardt. S.-E.
do.	do.	—	—	—	1	0,89	0,09	1	2,35	3,01	0,32	do. Bourg d'Oisans. S.-E.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
		$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	
1/6 Epidot.	(6a+b)	1	0,92	0,08	1	0,91	0,08	1	2,21	2,95	0,28	Epidot. R.
do.	do.	1	—	—	1	0,91	0,08	1	2,21	2,95	0,28	do. S.
do.	do.	1	—	—	1	0,91	0,08	1	2,21	2,94	0,28	do. Arendal. S.
do.	do.	1	—	—	1	0,91	0,08	1	2,19	2,92	0,27	do. Traversella. S.
1/4 Epidot.	(4a+b)	1	0,89	0,11	1	0,91	0,11	1	1,91	2,64	0,35	do. Arendal. H.
do.	do.	1	—	—	1	0,92	0,12	1	2,01	2,77	0,37	Grüner Zoisit, Arendal. H.
do.	do.	1	—	—	1	0,89	0,12	1	2,01	2,77	0,37	do. do. Achmatowsk. H.

2) Orthit $= (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + n\dot{H}$. (a) $= (\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i$; (b) $= \dot{H}$.

1/8 Orthit.	(8a+6)	1	1	0,062	1	0,99	0,064	1	1,26	2,23	0,145	Ural-Orthit. R.
1/6 Orthit.	(6a+b)	1	1	0,083	1	1,03	0,079	1	1,06	2,13	0,164	do. do. H.
1/3 Orthit.	(3a+b)	1	1	0,166	1	1,06	0,157	1	0,78	1,89	0,28	Orthit, N.-York. Bergemann.
do.	do.	1	1	—	1	1,05	0,180	1	1,05	2,16	0,37	do. Hitterö. R. und S.

2. *Ueber die Zusammensetzung der Vesuviane.*

Früher nahm man an, dass die Vesuviane nach deren stöchiometrischen Proportion zusammengesetzt ›n, wie die Granate, und dass sich die Sauerstoff-Atome Ṙ : R̈ : S̈i in beiden Mineral-Gattungen zu einander 1 : 1 : 2 verhielten. Mit dieser Annahme stimmte aber Zusammensetzung einiger von mir untersuchten Veane nicht überein. Ich fand nämlich folgende Sauer-Proportionen:

	Ṙ	R̈	S̈i
Vesuvian, Wilui	1	: 0,65	: 1,57
„ Achmatowsk	1	: 0,68	: 1,61
„ Poläkowsk	1	: 0,67	: 1,62

Rammelsberg und Scheerer bestätigten später von mir gefundenen Proportionen.

Scheerer erhielt nämlich folgende Verhältnisse:

	Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	(Ṙ) : (S̈i)
esuvian, Wilui	1	0,67	1,57	—	1 : 2,01
„ Vesuv	1	0,70	1,63	0,12	1 : 2,01
„ Eger, Norw.	1	0,68	1,65	0,14	1 : 2,00
„ Ala	1	0,70	1,65	0,20	1 : 1,98

Rammelsberg erhielt folgende Proportionen:

	Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	(Ṙ) : (S̈i)
esuvian, Wilui	1	0,53	1,49	—	1 : 1,84
„ Monzoni (a)	1	0,61	1,56	0,16	1 : 1,86
„ „ (b)	1	0,64	1,62	0,16	1 : 1,93
„ „ (a)	1	0,77	1,61	?	—
„ „ (b)	1	0,65	1,65	?	—
„ Eger, Norw.	1	0,78	1,71	?	—
„ Tunaberg	1	0,75	1,71	?	—
„ Ala	1	0,69	1,74	0,22	1 : 2,05
„ Sandfort	1	0,76	1,77	0,138	1 : 2,17
„ Kongsberg	1	0,83	1,78	?	—
„ Egg	1	0,76	1,83	0,125	1 : 2,24
„ Haslan	1	0,79	1,90	?	—

Bemerkenswerth sind noch ausserdem einige Analysen Magnus. Dieselben gaben:

	Ṙ	R̈	S̈i	Ḣ	(Ṙ) : (S̈i)
esuvian, Egg	1	0,87	1,70	0,125	1 : 2,19
„ Schischimsk	1	0,94	1,82	0,19	1 : 2,30
„ Cziklowa	1	1,00	1,95	0,205	1 : 2,44

Was nun die Ansichten über die stöchiometrische Constitution der Vesuviane anbelangt, so sind sie eben so verschieden, wie die über die Zusammensetzung der Epidote.

Rammelsberg nimmt an, dass alle Vesuviane nach der Formel $3\dot{R}_3\ddot{S}i + 2\ddot{\dot{R}}\ddot{S}i$ zusammengesetzt wären. Das Sauerstoff-Verhältniss der Vesuviane müsste demnach stets 1 : 0,66 : 1,66 betragen. Nach Rammelsberg's eigenen Versuchen schwanken aber die Proportionen zwischen 1 : 0,53 : 1,49 und 1 : 0,79 : 1,90. So bedeutende Schwankungen können um so weniger als von Beobachtungs-Fehlern herrührend betrachtet werden, als Vesuviane der nämlichen Fundorte bei den Untersuchungen verschiedener Chemiker sehr nahe gleiche Sauerstoff-Proportionen gaben.

Scheerer nimmt an, dass die Mischung aller Vesuviane der Formel $(\dot{R})_3(\ddot{S}i)_2$ entspräche. Die Sauerstoff-Atome von $(\dot{R}) : (\ddot{S}i)$ müssten sich demnach stets wie 1 : 2 verhalten. Die Scheerer'schen Analysen geben auch genau diese Proportion. Bei den Rammelsberg'schen Analysen findet aber ein Schwanken dieser Proportion von 1 : 1,84 bis 1 : 2,24, und bei den Analysen von Magnus zwischen 1 : 2,19 und 1 : 2,44 statt. Diese grossen Differenzen sind der Scheerer'schen Ansicht nicht günstig.

Meiner Meinung nach lassen sich die Schwankungen der Mischung der Vesuviane nur dadurch erklären, dass man annimmt, dass sich auch in diesem Minerale $\dot{R}$ und $\ddot{\dot{R}}$ gegenseitig vertreten und dass die Grundmischung der Vesuviane, eben so wie die der Epidote und Granate, durch das Molekül $(\dot{R}\ddot{\dot{R}})_2\ddot{S}i$ gebildet werde. Dieses Grundmolekül umschliesst bei den Vesuvianen noch geringe und schwankende Mengen von Wasser. Bei den Vesuvianen wird daher die Summe der Sauerstoff-Atome von $\dot{R} + \ddot{\dot{R}}$ gleich sein der Anzahl der Sauerstoff-Atome der mit ihnen verbundenen Kieselsäure, wozu noch verschiedene Mengen von Wasser treten können. Die allgemeine Formel der Vesuviane wäre demnach: $(\dot{R}\ddot{\dot{R}})_2\ddot{S}i + n\dot{H}$.

Die Zusammensetzung der Vesuviane wäre demnach folgende:

Vesuvian $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + n\dot{H}$. (a) $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i$; (b) $= \dot{H}$.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.					
		$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$		
A-Vesuvian.	(a)	1	1	0,0	1	0,97	0,00	1	0,53	1,49	—	Vesuvian,	Wilui. R.
do.	do.	—	—	—	1	0,95	0,00	1	0,65	1,57	—	do.	do. H.
do.	do.	—	—	—	1	0,94	0,00	1	0,67	1,57	—	do.	do. S.
1/6 Vesuvian.	(6a+b)	1	1	0,08	1	0,96	0,07	1	0,70	1,63	0,12	do.	Vesuv. S.
do.	do.	—	—	—	1	0,98	0,08	1	0,68	1,65	0,14	do.	Eger, Norwegen.
do.	do.	—	—	—	1	0,97	0,09	1	0,61	1,56	0,16	do.	Monzoni. R.
do.	do.	—	—	—	1	0,98	0,09	1	0,64	1,62	1,16	do.	do. R.
do.	do.	—	—	—	1	1,00	0,08	1	0,76	1,77	0,138	do.	Sandfort. R.
do.	do,	—	—	—	1	0,93	0,09	1	0,94	1,82	0,19	do.	Schischimsk. H.
do.	do.	—	—	—	1	1,04	0,07	1	0,76	1,83	0,125	do.	Egg. R.
2/9 Vesuvian.	(9a+2b)	1	1	0,11	1	0,97	0,11	1	0,70	1,65	0,20	do.	Ala. S.
do.	do.	—	—	—	1	0,97	0,10	1	1,0	1,95	0,205	do.	Cziklowa. H.
1/4 Vesuvian.	(4a+b)	1	1	0,125	1	1,03	0,13	1	0,69	1,74	0,22	do.	Ala. R.

3. *Ueber die Zusammensetzung der Granate.*

Die Granate enthalten Ṙ, R̈ und S̈i gewöhnlich in einer Proportion, deren Sauerstoff-Verhältniss den Zahlen 1 : 1 : 2 entspricht. Doch dürften namentlich bei stark eisenhaltigen Granaten Schwankungen dieser Proportion häufiger vorkommen, als man dies bisher vermuthete. Man ging immer von der Annahme aus, dass in den Mineralien das Eisen gewöhnlich nur einer Oxydationsstufe, entweder als Ḟe oder als F̈e, enthalten sei und berücksichtigte zu wenig das Zusammenvorkommen beider Oxyde. Wir besitzen daher von Granaten nur zwei Analysen, von v. Kobell, wo diese verschiedenen Oxyde auf die Weise bestimmt wurden, dass das Mineral durch Schmelzen in Salzsäure löslich gemacht, und dann aus diesen Lösungen die verschiedenen Oxyde des Eisens abgeschieden wurden.

Diese Granate waren:

	Brauner Granat von Zillerthal.				Edler Granat, Ungarn.			
		Sauerstoff.				Sauerstoff.		
Kieselsäure	39,12	20,32		2,58	40,56	21,07		2,77
Thonerde	21,08	9,84	11,64	1,47	20,61	9,62	11,12	1,46
Eisenoxyd	6,00	1,80			5,00	1,50		
Manganoxydul	0,80	0,18			1,47	0,33		
Eisenoxydul	28,28	6,05	7,87	1	32,70	7,26	7,50	1
Kalkerde	5,76	1,64			—			
	100,04				100,34			

Einen Granat, in dem das Sauerstoff-Verhältniss nicht mit dem normalen übereinstimmte, hat ferner Connel untersucht, nämlich den sogenannten Elin-Pyrop vom Elinsee in Schottland. Derselbe bestand aus:

		Sauerstoff.		
Kieselsäure	42,80	22,24		3,97
Thonerde	28,65	13,37	16,16	2,88
Eisenoxyd	9,31	2,79		
Manganoxydul	0,25	0,05		
Kalkerde	4,78	1,36	5,60	1
Talkerde	10,67	4,19		
Chromoxyd	Spur			
	96,41			

Endlich hat Bergemann einen sehr merkwürdigen, leicht durch Salzsäure zersetzbaren, schwarzen Granat beschrieben, der gar kein R̈ enthalten soll. Derselbe war

:allisirt und kam in einer grünen Feldspathmasse ein-
ıchsen bei Brevig vor. Derselbe bestand nach Berge-
ın aus:

		Sauerstoff.	
Kieselsäure	33,355	17,33	
Eisenoxydul	34,598	7,67	
Kalkerde	25,804	7,53	15,60
Manganoxydul	1,807	0,40	
Titansäure, Zirkonerde	3,071		
Talkerde, Kali	Spuren		
	99,319		

Aus vorstehenden Analysen lässt sich wohl kein an-
er Schluss ziehen, als der, dass auch in den Granaten
ı Sauerstoff-Verhältniss von $\dot{R} : \ddot{\ddot{R}} : \ddot{S}i$ Schwankungen
terworfen sei. In allen Fällen ist aber die Summe
r Sauerstoff-Atome von $\dot{R} + \ddot{\ddot{R}}$ gleich den Sauerstoff-
omen von $\ddot{S}i$. Die Granate haben daher dasselbe
·und-Molekül, wie die Epidote und Vesuviane, nämlich
$\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i$ und sind daher, da sie auch gleiche chemische
:standtheile, wie diese Mineralien enthalten, mit ihnen
ılymorph. In einzelnen Fällen gehen die Schwankungen
ın $\dot{R} : \ddot{\ddot{R}}$ so weit, dass $\ddot{\ddot{R}}$ vollständig verdrängt wird. Es
ıtstehen dann Mineralien, welche die Granatform besitzen,
ıer kein $\ddot{\ddot{R}}$ mehr enthalten, wie dies der von Bergemann
ıtersuchte Granat beweist. Die Grundmischung eines
ılchen Granaten besitzt auch der Helvin, dessen Verwandt-
haft mit dem Granate immer vermuthet wurde, aber doch
cht nachgewiesen werden konnte. Helvin aus Norwegen
:stand nämlich nach Rammelsberg aus:

		Sauerstoff.	
Kiesclsäure	33,13	17,21	
Beryllerde	11,46	7,25	
Manganoxydul	36,50	8,21	16,35
Eisenoxydul	4,00	0,89	
Mangan	9,77	(2,85)	
Schwefel	5,71		

Im Helvin ist also das Grund-Molekül eines Granaten,
dem kein $\ddot{\ddot{R}}$ enthalten ist, mit dem accessorischen Mo-
ıüle $\dot{M}n$ vereinigt.

Solche accessorische Moleküle kommen in der Granat-
·uppe sehr häufig und von der verschiedensten Beschaffen-

heit vor. Ausser Schwefel-Mangan lassen sich noch folgende nachweisen: $\dot{Na}\dot{\ddot{C}}l$ in Sodalith,

$\dot{C}a\ddot{\ddot{S}}$ im Hauyn,

$\dot{N}a\ddot{\ddot{S}}$ im Nosean und

$\dot{N}a\ddot{\ddot{\ddot{S}}} + n\dot{H}$ im Ittnerit.

Alle diese Mineralien gehören zur Gruppe des Granats, denn sie haben seine Form und bestehen aus einem Grund-Molekül, welches der Formel $(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{\ddot{S}}i$ entspricht.

Auffallen könnte es nur, dass die verschiedensten Substanzen mit einem Grund-Moleküle vereinigt sind, ohne seine Form zu verändern. Ich erkläre mir diese Erscheinung aber auf die Weise, dass nur die Grund-Moleküle die Form bilden und dass die accessorischen Moleküle in die Zwischenräume dieser Krystallgebilde eingelagert sind, wie der Cement zwischen die Bausteine eines Gebäudes, oder wie das Wasser im benetzten Schwamme. Bei einer solchen Anschauung würde sich auch leicht einsehen lassen, weshalb die Anzahl der accessorischen Moleküle gewöhnlich grossen Schwankungen unterworfen ist und weshalb die Epidote und Vesuviane das Wasser ihrer accessorischen Moleküle so schwer fahren lassen. Man könnte sich nämlich denken, dass die Grund-Moleküle die accessorischen Moleküle so umschliessen, dass das Wasser erst entweichen kann, wenn solche Mineralien so stark erhitzt werden, dass die Grund-Moleküle erweichen oder zum Schmelzen kommen.

Die accessorischen Moleküle der Mineralien dürfen übrigens nicht verwechselt werden mit ihren heteromeren Molekülen. Die accessorischen Moleküle können nämlich eine ganz andere Form haben, wie die Grund-Moleküle, während die heteromeren Moleküle eines Krystalls alle gleiche Form haben müssen. Die heteromeren Moleküle lassen sich vergleichen mit Bausteinen von gleicher Form aber verschiedener Zusammensetzung, die accessorischen Moleküle aber verhalten sich wie der Cement zu den Bausteinen. $\dot{F}e\ddot{T}i$ und $\ddot{\ddot{F}}e$ haben gleiche Form, sie sind daher heteromere Moleküle des Titaneisens $= \dot{F}e\ddot{T}i + n\ddot{\ddot{F}}e$.

Die zur Granat-Gruppe gehörenden Mineralien haben *folgende* Zusammensetzung:

Granat-Gruppe. (a) = $(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i$.

1. Granat = $(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i$.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.		Gefunden.		Gefunden.			
		$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	
Granat.	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i$	1	1	1	1	1	1	2	Gewöhnliche Zusammensetzung der Granate.
—	—	—	—	1	1,04	1	1,47	2,58	Granat, Zillerthal. v. Kobell
—	—	—	—	1	1,12	1	1,46	2,77	Edler Granat, Ungarn. v. Kobell.
—	—	—	—	1	1,02	1	2,88	3,97	Granat, Elin-See. Connel.
—	—	—	—	1	1,11	1	0,0	1,11	Granat, Brevig. Bergemann.

2. Sodalith = $6(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i + NaCl$.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
		$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	NaCl	$(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})$	$\ddot{S}i$	NaCl	$\dot{R}$	$\ddot{\ddot{R}}$	$\ddot{S}i$	NaCl	
Sodalith.	$6(\dot{R}\ddot{\ddot{R}})_2\ddot{S}i + NaCl$	1	1	0,083	1	0,93	0,072	1	3,0	3,73	0,29	Sodalith, Grönland. Eckeberg.
—	—	—	—	—	1	0,99	0,075	1	2,97	3,93	0,30	,, Litenfield. Whitney.
—	—	—	—	—	1	1,01	0,079	1	3,15	4,20	0,33	,, Ilmengebirge. Hoffmann.
—	—	—	—	—	1	1,14	0,083	1	3,06	4,65	0,34	,, Grönland. Thomson.

3. Hauyn = $3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{C}a\ddot{S}$.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
		$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{C}a\ddot{S}$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{C}a\ddot{S}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{C}a\ddot{S}$	
Hauyn.	$3(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{C}a\ddot{S}$	1	1	0,66	1	0,97	0,59	1	2,98	3,87	2,36	Hauyn, Albaner Gebirge. Whitney.
—	—	—	—	—	1	1,01	0,54	1	3,04	4,10	2,18	„ Niedermendig. Whitney.

4. Nosean = $6(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{N}a\ddot{S}$.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
		$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{N}a\ddot{S}$	$(\dot{R}\ddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{N}a\ddot{S}$	$\dot{R}$	$\ddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{N}a\ddot{S}$	
Nosean.	$6(\dot{R}\ddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{N}a\ddot{S}$	1	1	0,33	1	1,02	0,25	1	2,98	4,04	0,99	Nosean, Laacher-See. Whitney.
—	—	—	—	—	1	1,02	0,37	1	4,96	6,09	2,20	„ „ Varrentrap.

5. Ittnerit $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H} + n\dot{N}a\dddot{S}$.

(a) $= (\dot{R}\dddot{R})_2\ddot{S}i + \dot{H}$; (b) $= \dot{N}a\dddot{S}$.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.				Gefunden.				Gefunden.					
		$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{N}a\dddot{S}$	$(\dot{R}\dddot{R})$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{N}a\dddot{S}$	$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{S}i$	$\dot{H}$	$\dot{N}a\dddot{S}$	
1/9 Ittnerit.	(9a+b)	1	1	0,50	0,22	1	1,05	0,48	0,22	1	3,38	4,62	2,17	1,0	Ittnerit, Kaiserstuhl. Whitney.
1/15 Ittnerit.	(15a+b)	1	1	0,50	0,13	1	0,96	0,50	0,13	1	2,78	3,66	1,97	0,50	Ittnerit, Kaiserstuhl. Gmelin.

6. Helvin $= 3\dot{R}_2\ddot{S}i + \acute{M}n$.

Bezeichnung.	Formel.	Berechnet.			Gefunden.			Gefunden.				
		$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	$\acute{M}n$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	$\acute{M}n$	$\dot{R}$	$\ddot{S}i$	Mn	S	
Helvin.	$3\dot{R}_2\ddot{S}i + \acute{M}n$	1	1	0,166	1	1,05	0,174	1	1,05	0,174	0,174	Helvin, Norwegen. Rammelsberg.

XLVI.
Ueber den activen Sauerstoff.

Von

Aug. Houzeau.

(*Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 1) p. 34.*)

II. Abhandlung.

In der ersten Abhandlung (dies. Journ. LXV, p. 499) hat der Verf. ausführlich die Eigenschaften des durch Zersetzung von Bariumsuperoxyd mittelst Schwefelsäure erhaltenen activen Sauerstoffs beschrieben. Hier sucht der Verf. die Frage zu beantworten, ob das auf irgend eine Weise entstandene Ozon Schönbein's mit dem activen Sauerstoff identisch ist.

Aus den in dieser Richtung im Laboratorium Boussingault's unternommenen neuen Untersuchungen ergiebt sich Folgendes:

I. Das auf die verschiedenste Weise erzeugte Ozon besitzt alle Eigenschaften, wie sie a. a. O. vom activen Sauerstoff beschrieben worden sind.

II. Das auf irgend eine Art gebildete Ozon hat identische Constitution mit dem aus Bariumsuperoxyd erhaltenen activen Sauerstoff, d. h. es ist immer ein und derselbe einfache Körper, es ist Sauerstoff in einem besonderen Molekularzustand.

Dies ergiebt sich aus folgenden Thatsachen, welche sich auf dem Wege der Synthese und Analyse zeigen.

a) Reiner und auf das vollkommenste, nach bekannten Methoden, getrockneter Sauerstoff wird activ und erhält Geruch, wenn er in einem mit 2 Platindrähten versehenen Glasballon eingeschlossen ist, durch welchen elektrische Funken schlagen (Wiederholung des Versuchs von Marignac, de la Rive, Fremy und E. Becquerel).

b) Reiner und trockner Sauerstoff, welcher in einem Ballon abwechselnd der Einwirkung der Wärme und der *Elektricität* ausgetetzt wird, in Gegenwart von Aetzbaryt

r wasserfreier Phosphorsäure, die in dünner Schicht den Gefässwänden haften, verliert und nimmt abwechıd wieder alle bekannten Eigenschaften des activen ıerstoffs an.

c) Auf irgend eine Weise dargestelltes Ozon giebt n Wasser, wenn es bis zur Dunkelrothglühhitze und bst höher mit Glasstücken oder *Kupferoxyd* erhitzt wird.

Das Ozon enthält daher kein Wasser, es ist nicht, wie ıumert*) glaubt, ein Ueberoxyd des Wasserstoffs.

Durch folgende Thatsachen zeigt ferner der Verf., dass ch der Stickstoff kein Bestandtheil des Ozons ist.

1) Destillirtes Wasser, vollkommen frei von Stickstoff ler Stickstoffverbindungen, giebt nicht nur fortwährend zon, wenn man es nach dem Ansäuern mit reiner Schwelsäure auf $^1/_5$ seines ursprünglichen Volumens reducirt lestätigung eines Versuchs von Marignac, Fremy nd Becquerel), sondern die Menge des Ozons, welche as Wasser unter diesen Umständen liefert, wird selbst die oppelte und dreifache von der, welche es im Anfang einer Zersetzung giebt.

2) Das riechende, auf elektrolytischem Wege erhaltene las wird, wenn es sehr rein ist, ohne merklichen Rücktand von Kali und Pyrogallussäure absorbirt.

3) Dasselbe findet bei riechendem Gase statt, dessen ctiver Theil zuvor durch Jodkalium oder Silber absorbirt 'orden ist. Dies beweist, dass sich das Ozon bei seiner ixation nicht in ein assimilirbares und in ein nicht assiilirbares Element zerlegt, wie dies z. B. bei einem Oxyde)n Stickstoff in Gegenwart von Kalium geschehen würde.

4) Das Silberoxyd, welches durch Fixation des Ozons ıs dem metallischen Silber entsteht, verliert beim Glühen :nau so viel an seinem Gewichte, als es bei seiner Oxy.tion aufgenommen hatte und der wägbare Stoff, welcher :h beim Glühen entwickelt, kann durch erhitztes Kupfer eder gebunden werden, wodurch auch das Kupfer um s gleiche Gewicht wie das Silber zunimmt.

---

*) Dies. Journ. LIX, 350.

So hatte in einem Versuche das Silber 11,5 Milligrm. Ozon aufgenommen und 11,1 Milligrm. gewöhnlichen Sauerstoff durch Glühen abgegeben, der an Kupfer gebunden, dessen Gewicht um 11,7 Milligrm. vergrösserte.

Aus diesen Thatsachen folgt mithin mit Bestimmtheit, dass das Ozon weder Stickstoff noch Wasserstoff enthält. Sie heben aber ferner alle Zweifel über die vollständige Identität des Ozons mit dem im Entstehungsmomente befindlichen Sauerstoff. Endlich finden sich noch Spuren dieser Analogie in den fast gleichen Eigenschaften, welche sich bei Entstehung des activen Gases zeigen, es sei dies durch Zersetzung des Wassers oder aus Bariumsuperoxyd erhalten. So wie die Menge des frei gewordenen activen Sauerstoffs nicht proportional der des angewendeten Bariumsuperoxyds ist und seine Bildung abnimmt in dem Maasse, als sich der Wassergehalt der Schwefelsäure vergrössert und die Temperatur sich erhöht (von einem gewissen Punkte an gerechnet), so zeigt auch der Verf. durch numerische Bestimmungen, dass die gewöhnlich so mühevolle Darstellung des Ozons durch Elektrolyse des Wassers von folgenden 3 Umständen abhängt (bei unveränderter Oberfläche und Entfernung der Elektroden):

1) Aendert sich die Zusammensetzung und die Temperatur der elektrolytischen Flüssigkeit wenig, so vergrössert sich der Gehalt des riechenden Gases an activem Sauerstoff mit der Intensität der Säule, er ist aber dieser nicht proportional.

Eine elektrolytische Flüssigkeit, welche mit 8 Bunsen'schen Elementen 1,95 Milligrm. actives Gas im gleichen Volumen Sauerstoff gab, lieferte mit 80 solchen Elementen 4,29 Milligrm.

2) Bei geringer Veränderung der Intensität der Säule und der Zusammensetzung der elektrolytischen Flüssigkeit verringert sich der Gehalt des riechenden Gases an activem Sauerstoff mit Erhöhung der Temperatur der Flüssigkeit.

3) Bei wenig wechselnder Temperatur der Flüssigkeit und der Intensität der Säule vergrössert sich der Gehalt *des riechenden* Gases an activem Sauerstoff mit der Quan-

cität der zugefügten Schwefelsäure, scheint aber dieser nicht proportional zu sein*).

In dieser Beziehung stimmen die Versuche des Verf. mit den von einem andern Gesichtspunkte aus gemachten Beobachtungen Meidinger's überein.

Es ergiebt sich daraus, dass man, um mit einer gegebenen elektrischen Intensität die grösstmöglichste Menge Ozon zu erhalten, sehr stark angesäuertes Wasser oder besser verdünnte Säure anwenden muss.

Es ist unmöglich, mit 8 Bunsen'schen Elementen Ozon darzustellen aus einem mit $^1/_{20}$ seines Volumens an Säure versetzten Wasser, selbst wenn man ein wenig reine Chromsäure zusetzt, während man leicht Ozon erhält bei Anwendung von 2 Elementen und einigen Cubikcentim. Schwefelsäure, welche mit $^1/_5$ Wasser verdünnt ist.

Verschiedene andere Gründe liessen den Verf. vermuthen, dass das Wasser nur dann fähig ist, Ozon zu geben, wenn es Bestandtheil einer Verbindung (HO_2, BaO_2) ist. Die oxyametrische Methode, durch welche die in dieser Abhandlung angegebenen Zahlenwerthe erhalten worden sind, gründet sich auf die Thatsache, dass bei Gegenwart einer titrirten Schwefelsäure die Auflösung des Jodkaliums sich unter dem Einfluss des activen Sauerstoffs zersetzt in sich ausscheidendes Jod und in Kali, welches sich mit der Schwefelsäure verbindet. Wird die Flüssigkeit verdünnt, so bildet sich kein jodsaures Salz. Da die Schwefelsäure nicht flüchtig, das Jod dagegen flüchtig ist, so kann nach dem Kochen der Flüssigkeit während einiger Minuten und nach vollständigem Erkalten mittelst Lakmus und irgend einer Alkalilösung der Gehalt der Flüssigkeit an freier Schwefelsäure bestimmt werden. Aus der gefundenen Menge Kali lässt sich der mit dem Kalium vereinigte Sauerstoff berechnen und dieser repräsentirt das Ozon oder den activen Sauerstoff in dem untersuchten Gasgemenge. Diese Methode ist so sicher und leicht auszuführen, dass der Verf. damit das Ozon in der atmosphä-

*) Auch noch andere Umstände kommen in Betracht.

rischen Luft bestimmt hat. Die Menge desselben beträgt ungefähr ein Hundert-Milliontheil.

Nach einer ungefähren Schätzung des activen Sauerstoffs im riechenden Gas, das durch die drei gebräuchlichen Methoden dargestellt war, fand sich, dass 1 Litre desselben, aus Bariumsuperoxyd dargestellt, 3—7 Milligrm. activen Sauerstoff, solches durch Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure 2—6 Milligrm. und mittelst Phosphor dargestelltes Gas im Litre 0,2—0,5 Milligrm. activen Sauerstoff enthält.

XLVII.

Ueber das Bor.

Von

Wöhler und **H. Ste.-Claire Deville.**

(Compt. rend. 1856. t. XLII, (No. 23.) p. 1088.)

Es ist bemerkenswerth, dass die meisten einfachen Körper, wenigstens diejenigen, welche vollkommen untersucht sind, sehr interessante Formen zeigen. Nur das Bor, zwischen dem gut krystallisirenden Kohlenstoff und Silicium stehend, schien eine Ausnahme von dieser Regel zu machen. Untersuchungen über diesen Körper, welche jeder von uns für sich begonnen und die wir gemeinschaftlich vollendet haben, zeigten, dass diese Ausnahme nicht stattfindet. Das Bor kommt in 3 bestimmten Zuständen vor und zeigt in diesen dieselbe Analogie mit dem Kohlenstoff wie das Silicium, aber in noch höherem Grade.

1) *Krystallisirtes Bor oder Bor-Diamant.* Diese interessante Substanz wurde in durchsichtigen Krystallen erhalten von granatrother und öfters von honiggelber Farbe. Die Farbe kann jedoch nicht als wesentlich betrachtet werden, denn sie könnte, wie bei den Edelsteinen, herrühren von äusserst geringen und veränderlichen Mengen fremder

Substanzen, namentlich von Silicium, Kohle oder selbst von amorphem Bor. Man kann deswegen hoffen, dass das krystallisirte Bor in farblosem Zustande wird erhalten werden.

Die Krystalle von Bor können hinsichtlich ihres Glanzes und der Strahlenbrechung mit denen des Diamants verglichen werden. Die ausserordentliche Strahlenbrechung verursacht wohl das metallische Ansehen der dickeren Krystalle, welche das Licht nicht durchfallen lassen. Es kann angenommen werden, dass, wenn es gelänge, Bor in ungefärbten und grossen Krystallen zu erhalten, diese im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit Diamant zeigen würden.

Eine andere gleichfalls wichtige Aehnlichkeit zwischen beiden ist ihre Härte. Das Bor ritzt den Korund mit der grössten Leichtigkeit, ein geschliffener Sapphir, mit Pulver von Bor gerieben, verlor sehr rasch seine Kanten und Ecken und wurde auf den Flächen geritzt. Ein geschliffener Diamant, mit welchem wir die Borkrystalle auf einem polirten Quarze zermalmten, war an allen Berührungsstellen schwach angegriffen. Das Bor kann daher als der härteste aller bekannten Körper oder wenigstens nahe dem Diamant stehend betrachtet werden.

Die Krystallform des Bor ist noch zu bestimmen. Wir hatten oft hinreichend grosse Krystalle, fanden aber, dass diese durch regelmässige Verwachsung einer grossen Zahl sehr kleiner Krystalle gebildet sind. Aus dem Verhalten im polarisirten Lichte, wo sie zwischen zwei Nicholson'schen Prismen die Helligkeit wieder herstellen, scheint sich zu ergeben, dass die Krystalle nicht dem regulären System angehören. Jedoch lässt auch dieser Versuch Zweifel, da man es mit einer stark strahlenbrechenden und aus sehr vielen Krystallelementen regelmässig zusammengesetzten Substanz zu thun hat.

Das pulverförmige Bor, das nach Berzelius' Methode fast unmöglich rein zu erhalten ist, wurde von Despretz mittelst der elektrischen Säule geschmolzen Das krystallisirte Bor erlitt im Knallgasgebläse keine Schmelzung.

Das krystallisirte Bor widersteht bei starkem Erhitzen der Einwirkung des Sauerstoffs, oxydirt sich aber bei einer Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt; es bildet sich jedoch auf seiner Oberfläche eine dünne Schicht von Borsäure, welche die weitere Einwirkung des Sauerstoffs verhindert.

Das Chlor dagegen wirkt mit einer auffallenden Energie auf das Bor ein; in der Rothgluth entzündet es sich in einer Atmosphäre dieses Gases und verwandelt sich in gasförmiges Borchlorür. Es ist schwer, das Chlor so vollkommen zu trocknen, dass sich nicht etwas Rauch bildet, welcher sich als Borsäure absetzt, die aus dem im Chlor enthaltenen Wasser und der Luft entstanden ist. Das krystallisirte Bor verbrennt ohne Rückstand, man bemerkt dabei das scheinbare Aufblähen der Krystalle, welches die Verbrennung des Diamants in Sauerstoff charakterisirt.

Vor dem Löthrohr zwischen zwei Platinblechen erhitzt, bewirkt es ein augenblickliches Schmelzen des Metalls in Folge der Bildung einer schmelzbaren Borplatinverbindung. (Wir erhielten sehr merkwürdige Legirungen von Bor, Platin und Palladium.) Alle einfachen und gemischten Säuren zeigen in der Kälte und in der Wärme keine Wirkung auf das Bor. Nur das saure schwefelsaure Kali verwandelt es in lebhafter Rothgluth in Borsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Von kochender und concentrirter Aetznatronlösung wird das Bor nicht angegriffen, Natronhydrat und kohlensaures Natron lösen es aber beim Rothglühen langsam auf. Der Salpeter scheint bei dieser Temperatur das krystallisirte Bor nicht merklich anzugreifen. Es ist deshalb das Bor der unveränderlichste aller einfachen Körper.

Die Darstellung des krystallisirten Bor geschieht durch Schmelzen im Kohlentiegel von 80 Grm. Aluminium in dicken Stücken und 100 Grm. geschmolzener und zerkleinerter Borsäure. Der Kohlentiegel wird mit Kohlenstaub umgeben, in einen guten Graphittiegel eingesetzt, und das Ganze in einen Windofen eingesetzt, in welchem man leicht reines Nickel schmelzen kann. Man erhitzt etwa 5 Stunden so stark als möglich, indem man fort-

während den Rost offen erhält. Nach dem Erkalten und Zerschlagen des Tiegels findet man in diesem zwei abgegrenzte Schichten: die eine ist glasig und besteht aus Borsäure und Thonerde; die andere ist metallisch, blasig, eisengrau und enthält kleine, leicht erkennbare Borkrystalle; sie besteht aus Aluminium, das ganz mit krystallisirtem Bor durchdrungen ist. Der ganze metallische Theil wird mit kochender Natronlauge von mittlerer Concentration behandelt, wodurch das Aluminium entfernt wird, dann durch kochende Salzsäure das Eisen ausgezogen und zuletzt durch ein Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure die Spuren von Silicium entfernt, welche nach dem Behandeln mit Natron bei dem Bor zurückgeblieben sein könnten.

Das erhaltene Bor enthält aber dann immer noch Blättchen von Thonerde, welche man mechanisch entfernen muss, da sie jeder chemischen Einwirkung widerstehen.

Aus der glasigen Masse zieht kochendes Wasser viel Borsäure und eine gelatinöse Substanz aus, welche fast reine Thonerde ist. Diese Trennung der Thonerde von der Borsäure stimmt ganz mit den Beobachtungen Rose's über die Einwirkung des Wassers auf borsaure Salze mit unlöslichen Basen überein.

2) *Graphitartiges Bor.* Das Aluminium löst etwas Bor auf. Man erhält im Allgemeinen nur eine kleine Menge Bor in der Form, welche wir graphitartiges Bor nennen, wenn man eine Legirung von Bor und Aluminium auflöst, nach der Methode, welche wir bei Darstellung des graphitartigen Siliciums angegeben haben*). Bei oben beschriebenem Versuche erhielten wir eine geringe Menge desselben und konnten es leicht vom krystallisirten Bor trennen wegen seiner Eigenschaft, in Wasser suspendirt zu bleiben. Man kann das graphitartige Bor auch leicht darstellen durch Behandeln des fluorborsauren Kalis mit Aluminium, indem man als Flussmittel ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Chlorkalium und Chlornatrium zu-

*) Dies. Journ. Bd. LXVII, p. 362 u. 364.

setzt. Man erhält dann kleine Körner von Boraluminium, welche beim Auflösen in Salzsäure das Bor in seiner zweiten Modification zurücklassen. Die Flitter sind häufig hexagonal, etwas röthlich und ganz vom Ansehen und der Form des natürlichen Graphits und des graphitartigen Siliciums. Das graphitartige Bor ist vollkommen undurchsichtig.

3) *Amorphes Bor.* Das Bor von Gay-Lussac und Thenard. Es bildet sich bei Darstellung des krystallisirten Bors, namentlich, wenn eine kleine Aluminiumkugel mit einer grossen Masse Borsäure zusammenkommt. Die Reaction geht alsdann sehr schnell vor sich, das Aluminium löst das Bor nicht in dem Maasse, als letzteres ausgeschieden wird, und man erhält nach der Behandlung mit Natron und mit den Säuren eine hell chocoladenbraune Substanz, welche alle Eigenschaften besitzt, die Gay-Lussac, Thenard und Berzelius vom amorphen Bor, wie sie es kannten, angegeben haben.

Sammelt man das amorphe Bor auf einem Filter, so verbrennt das dem trocknen Filter anhaftende beim Anzünden des Papiers leicht und mit auffallendem Glanze. Das graphitähnliche Bor widersteht der Hitze des verbrennenden Papiers und findet sich in der Asche wieder. Dieser einfache Versuch zeigt die Verschiedenheiten zwischen den 2 Varietäten des Bors.

Wir schliessen aus diesen Thatsachen, dass das Bor dem Kohlenstoff noch näher steht, als das Silicium, indem es sich vorzüglich nach seinen physikalischen Eigenschaften in den Formen, welche dem Diamant, dem Graphit und dem gewöhnlichen Kohlenstoff entsprechen, demselben anschliesst.

XLVIII.

Isomorphismus zwischen isomeren Körpern, von welchen die einen activ, die andern inactiv auf das polarisirte Licht sind.

Von

L. Pasteur.

(Compt. rend. 1856. t. XLII, (No. 26) p. 1259.)

Im Folgenden werde ich eine auffallende Ausnahme beschreiben von dem von mir früher aufgestellten Gesetz über gegenseitigen Beziehungen zwischen Hemiedrie und Molekular - Drehungserscheinung. Ich habe bekanntlich früher*) bei Untersuchung der Krystallform der auf das polarisirte Licht activen Substanzen gefunden, dass alle diese Formen eine Dissymmetrie zeigen, welche ich mit dem Namen *nicht deckbare Hemiedrie* (*Hemiedrie non superposable*) bezeichnete, weil ihre Spiegelbilder sich nicht decken, so wie der Handschuh der rechten Hand nicht auf die linke passt.

Mit andern Worten, diese Formen haben keine symmetrische Anordnung. Alle weinsauren und äpfelsauren Salze, eine grosse Zahl anderer Produkte, der Rohrzucker, Milchzucker, das Tartramid, Asparagin etc. haben solche Formen. Da gewisse active Körper nicht diese Art der Hemiedrie zeigten, und da ich annahm, dass dies nur zufällig sei, so habe ich gesucht, durch Veränderung in den Bedingungen der Krystallisation die hemiedrischen Flächen hervorzubringen. In allen den Fällen, wo ich dies verrichtete, fand ich verschiedene Umstände, welche diese nicht deckbare Hemiedrie hervorriefen.

Bisher scheint demnach das Gesetz der Beziehung zwischen Rotationserscheinung und Hemiedrie allgemein zu sein. Es fragt sich aber, ob sie nothwendig sei und

*) Dies. Journ. Bd. L, p. 88 und 119.

ob eine active Substanz homoëdrisch von Form und Structur sein kann. Das Umgekehrte ist möglich. Ein von Form und krystallinischer Structur hemiedrischer Körper kann demnach kein Molekular-Drehungsvermögen besitzen, wie dies bei Quarz, dem ameisensauren Strontian und dem chlorsauren Natron der Fall ist. Andererseits entsteht die Frage, ob es möglich ist, dass Rotationsvermögen existirt und dies nicht durch Form und krystallinische Structur angezeigt ist. Man begreift das Interesse, welches die Entdeckung ähnlicher Körper darbieten kann. Ich habe im activen Amylalkohol einen Körper von solchen Eigenschaften gefunden, er zeigt eine nicht deckbare Hemiedrie in seinen Verbindungen.

In einer frühern Abhandlung (dies. Journ. LXVII, 350) habe ich gezeigt, dass der Amylalkohol aus einer veränderlichen Mischung zweier isomerer Alkohole besteht, von denen der eine activ, der andere inactiv wie alle bekannten Alkohole ist. Die Aehnlichkeit beider zeigt sich auch in ihren Verbindungen.

Es giebt nur ein Mittel, um die Salze der beiden Alkohole von einander zu trennen, es ist dies die fractionirte Krystallisation des amylschwefelsauren Baryts; das löslichere Salz ist das active, es bleibt in der Mutterlauge zurück.

Der active Körper hat stets dieselbe Krystallform, wie der entsprechende inactive Körper, ohne dass die Hemiedrie die geringste Differenz hervorbrächte. Schon bei früheren Untersuchungen habe ich isomere, active und inactive Körper von derselben Krystallform getroffen, z. B. die zweifach-äpfelsauren Salze des Kalks und des Ammoniaks. Die activen zweifach-äpfelsauren Salze lassen sich aber erkennen an einer Gesammtheit von Flächen, welche am Krystall sich nach einer Seite neigen, während bei den inactiven Bimalaten diese Flächen regelmässig angeordnet sind. Mit einem Worte: die activen zeigen nicht deckbare Hemiedrie, die inactiven besitzen diese nicht und es ist dies ihre einzige Verschiedenheit.

Bei den amylschwefelsauren, activen und inactiven Salzen ist die Identität der Formen im Gegentheil eine

absolute, ein Umstand, der um so bemerkenswerther ist, als die Identität der Krystallformen sich nur bei Körpern gezeigt hatte, wo die molekulare Anordnung dieselbe war, d h. bei den isomorphen Körpern. Hier ist die Atomenlagerung verschieden, aber die Form giebt dies nicht zu erkennen und diese Identität der Krystallformen und der chemischen Zusammensetzung fällt zusammen mit Differenzen der Löslichkeit bis zum Doppelten und Dreifachen.

Allein dem stellt sich Etwas entgegen. Ich habe selbst oben gesagt, dass die Hemiedrie bei activen Körpern nicht immer hervortrat, dass ich oft, um sie sichtbar zu machen, die Bedingungen ihrer Krystallisation verändern musste, um neue Flächen hervorzurufen, unter denen sich die hemiedrischen finden. Man könnte daher einwenden, dass wenn die Formen der Amylverbindungen mir keine geometrische Hemiedrie gezeigt haben, ihre krystallinische Structur dennoch die Dissymmetrie besitze, welche gewöhnlich durch die geometrische Hemiedrie angezeigt wird. Dem ist nicht so. Es scheint nämlich das Vorhandensein der hemiedrischen Structur in einem organischen Produkte, verbunden mit der Abwesenheit dieser Eigenschaft bei dem entsprechenden isomeren Produkte, Folge der Unmöglichkeit einer Vereinigung der einzelnen Moleküle dieser Körper in verschiedenen oder in allen Verhältnissen zu sein. Nehmen wir z. B. an, es sei activer und der damit isomere inactive zweifach-äpfelsaure Kalk in Lösung gemischt und es würden sich bei der Krystallisation ihre einzelnen Moleküle nach Art der Moleküle zweier isomorpher Körper vereinigen, so würde dies bewirken, dass die Hemiedrie der neuen Form die neue Structur anzeige, und zwar ihrem Werthe und ihrem Verhältnisse nach.

Man sieht a priori nicht ein, dass es eine nothwendige Unmöglichkeit ähnlicher Bedingungen bei der Krystallisation geben soll. Nichtsdestoweniger würde dies eine unerwartete Thatsache für den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse sein. Wie dem auch sei, es muss darüber der Versuch entscheiden. Ich habe daher versucht, active und inactive, isomere Körper von gleichen Krystallformen mit Ausnahme der von der Hemiedrie herrührenden Ver-

schiedenheit zusammen krystallisiren zu lassen, und habe gefunden, dass sie sich in allen Fällen von einander trennten, wie sich zwei nicht isomorphe Salze trennen, welche den Gesetzen ihrer Löslichkeit folgen. Man könnte in den meisten Fällen sagen, die activen und inactiven Körper stossen sich ab, wenn der eine sich absetzt, bleibt der andere gelöst. Nicht als ob er nicht krystallisiren könnte, denn wenn man die Mutterlauge abgiesst, so setzt sich der andere Körper, selbst wenn man nicht von Neuem verdampft, schnell ab und man erhält in kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation.

Es kommt im Gegentheil vor, dass alle correspondirenden activen und inactiven Amylverbindungen dieselbe Zusammensetzung, gleiche Krystallform und absolutesten und entschiedensten Isomorphismus zeigen. Es gilt dies nicht nur von dem amylschwefelsauren Baryt, auch bei den Blei- und Strontiansalzen und dem activen und inactiven Amylaminalaun ist dies der Fall. Beiläufig sei erwähnt, dass ich diesen letzteren bei meinen Versuchen niemals als reguläre Oktaëder erhalten habe, wie dies irrthümlicherweise vor einigen Jahren angegeben worden ist.

Ich schliesse aus diesem absoluten Isomorphismus der activen und inactiven Amylderivate, dass die hemiedrische Structur in den activen Produkten nicht existirt. Allein dieser Beweis genügt noch nicht. Die hemiedrische Structur könnte unter gewissen Bedingungen vorhanden sein. Während die Form dieselbe bliebe, könnte die Structur sich im Verhältniss verändern zu den Mengen der beiden Körper, welche sich verbinden, und eine hemiedrische Fläche könnte durch eine veränderte Neigung gegen die übrigen und festen Flächen des Krystalls dieselbe anzeigen. Die Schwierigkeiten, welche das Studium der Krystallformen des amylschwefelsauren Baryts und des Amylaminalauns darbietet, deren Krystalle dünne Blättchen sind, bei welchen sich also mehrere Flächen der Untersuchung entziehen, machten es nothwendig, noch weiter zu gehen in den Beweisen für eine so unerwartete Erscheinung.

Ich habe versucht, die Hemiedrie gewaltsam hervorzubringen an dem Salze, das durch Vereinigung der activen und inactiven Amylverbindungen entsteht. Die Hemiedrie der Amylgruppe müsste, wenn sie existirt, sich ohne Zweifel in dem neuen Produkt zeigen, sei es nun thatsächlich, sei es, indem sie den Isomorphismus der beiden Amylgruppen verhindert. Die Erscheinung war nicht die vorausgesetzte.

Es ist mir gelungen, gut bestimmbare Krystalle von amylschwefelsaurem Cinchonin darzustellen, d. h. von einer activen Base, welche die Eigenschaft besitzt, wie die meisten activen Körper, die Hemiedrie der Form und Structur auch den daraus abgeleiteten Körpern zu ertheilen. Das active und das inactive amylschwefelsaure Cinchonin haben die gleiche Krystallform und haben auch den absoluten Isomorphismus anderer amylschwefelsaurer Salze mit inactiven Basen. Dennoch sind bei dieser sehr bezeichnenden Eigenthümlichkeit diese amylschwefelsauren Verbindungen immer hemiedrisch, ihre Hemiedrie, ausgedrückt durch dieselben Flächen, ist constant dieselbe, welches auch die Menge der zwei vereinigten Salze sei. Offenbar rührt hier die Hemiedrie allein vom Cinchonin her und die Amylgruppe trägt nicht zur hemiedrischen Structur aller dieser Krystalle bei.

Ich erwähne, dass ich das amylschwefelsaure Cinchonin in Krystallen erhalten habe, welche durch ihre Durchsichtigkeit, Regelmässigkeit und Grösse ausgezeichnet sind, eine etwaige Täuschung bei Aufstellung obiger Thatsachen also nicht wohl obgewaltet haben kann.

Wie also von jeder unsymmetrischen Anordnung ihrer Moleküle gänzlich freie Körper, wie der Quarz, der ameisensaure Strontian, das chlorsaure Natron krystallinische Structur und hemiedrische Form annehmen können, so können umgekehrt Körper weder Structur noch hemiedrische Form zeigen, und doch aus unsymmetrischen Molekülgruppen zusammengesetzt sein. In obigen Verbindungen stellen wir uns die Moleküle von Kieselerde, ameisensaurem oder chlorsaurem Salz im Augenblicke ihrer Krystallisation nach dissymmetrischer Anordnung gruppirt vor. Das Ge-

bäude, d. h. der Krystall ist dann selbst dissymmetrisch, die zu seinem Bau verwendeten Materialien aber sind dies nicht. Der Beweis dafür liegt darin, dass in der Lösung, wenn der Krystall nicht mehr vorhanden ist, jede Dissymmetrie verschwindet und dass durch Umkrystallisation der Krystalle von ameisensaurem oder chlorsaurem Salz, welche ausschliesslich rechts oder links drehen, zwei Arten, nämlich rechts und links drehende Krystalle erhalten werden.

Eben so und umgekehrt werden die Chemiker und Physiker ohne Zweifel in dem beschriebenen neuen Körper dissymmetrische Moleküle sehen (das Drehungsvermögen ihrer Lösung beweist dies), welche sich im Augenblick ihrer Krystallisation nach secundären Gruppen zusammenhäufen. Dieselben ordnen sich nach den Gesetzen der homoedrischen Structur in der Weise, dass die Form und Structur des Krystalls durchaus keine dissymmetrische Anordnung mehr zeigt. So könnte man z. B. einen Würfel oder jede andere homoëdrische Gestalt aus unregelmässigen Tetraëdern zusammensetzen. Hat man aber den Bau durch Auflösen zerstört, so zeigen die Materialien, welche ihn bilden, ihre individuelle Dissymmetrie in ihrer optischen Wirkung auf das polarisirte Licht.

XLIX.

Wärmeentwickelung bei den Molekularveränderungen des Schwefels und Queck-silberjodids.

Die Beobachtungen Regnault's über die bei der Umänderung des weichen Schwefels auftretende Wärmeentwickelung hat Rud. Weber (Pogg. Ann. C, 127) auch an dem nach längerer Zeit erhärteten γSchwefel bestätigt gefunden, inzwischen ist die entwickelte Temperatur eine geringere, als bei dem noch weichen Schwefel. Bei der Erwärmung im Wasserbad wird der erwähnte Schwefel

bräunlich-gelb, krystallinisch, und ist nun in Schwefelkohlenstoff völlig löslich. Der Uebergang aus der unlöslichen in die lösliche Modification ist wohl die Ursache der geringen Temperaturerhöhung, welche indessen immer hoch genug ist, um den Schwefel in eine theilweise Schmelzung, mindestens Zusammensinterung zu versetzen. Der Verf. hat sich durch directe Versuche überzeugt, dass der unlösliche Schwefel, im Dampfbade auf 100° erhitzt, in kurzer Zeit bis 104—106° sich erwärmt, ein wenig bei dieser Temperatur verharrte und dann wieder allmählich sich auf 100° abkühlte. Dabei wurde er löslich in Schwefelkohlenstoff, sinterte aber nur dann zusammen, wenn die angewandte Menge blos aus unlöslichem Schwefel bestand. Letztere bereitete sich der Verf. durch schnelles Abkühlen des geschmolzenen Schwefels und Ausziehen der Masse mit Schwefelkohlenstoff zu wiederholten Malen.

Bekanntlich enthalten auch die Schwefelblumen einen Theil unlöslichen Schwefel und der von Magnus beschriebene krümliche Schwefel (s. dies. Journ. LXIII, 215) ist ebenfalls unlöslich. Der nach Behandlung der Schwefelblumen mit Schwefelkohlenstoff bleibende feinpulverige Rückstand wurde im Wasserbade zwar auch krystallinisch und löslich, aber erst nach viel längerer Zeit und eine Temperaturerhöhung war dabei mit Sicherheit nicht zu bemerken. Dagegen zeigte der krümliche Schwefel beim Erwärmen auf dieselbe Art eine lebhafte Wärmeentwickelung. Aehnlich dem γ Schwefel verhält sich der durch Säuren aus unterschwefligsaurem Natron ausgeschiedene weiche Schwefel, er schmilzt im Wasserbade, erstarrt hierauf und hinterlässt dann bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff einen Antheil unlöslichen und die Lösung giebt beim Verdampfen eine reichliche Menge krümlichen Schwefel.

Ein analoges Verhalten lässt sich bei der Molecularänderung des Quecksilberjodids beobachten. Wenn das rothe, durch Fällung von Jodkalium mit Sublimat erhaltene Pulver über einer kleinen Flamme vorsichtig erwärmt wird, so dass kein Anschmelzen und Zusammenballen stattfindet, so wird es gelb. Lässt man dieses zur Zimmertemperatur

abkühlen, ohne es zu berühren, und füllt es dann um eine Thermometerkugel in ein Reagensglas, so steigt bei nachherigem Umrühren und Zusammendrücken des Pulvers mit einem Platindraht die Temperatur um 3 — 3,5°, wenn 1 Loth Quecksilberjodid angewendet war, und dann ist der Uebergang in die rothe Modification vor sich gegangen. Zum Gelingen des Versuchs ist durchaus nothwendig, dass das gelbe Pulver nicht geschmolzen sei, denn dann geht dasselbe schon von selbst während des Erkaltens in die rothe Modification über.

L.

Ueber die oxalsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden.

Als Fortsetzung ihrer früheren Mittheilung über die Oxalate (s. dies. Journ. LXX, 56) haben A. Souchay und E. Lenssen (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 308) noch folgende Resultate ihrer Untersuchungen veröffentlicht.

Oxalsaures Lithion. Die kleinen büschelförmigen Krystalle, welche sich aus einer heissen, mit kohlensaurem Lithion abgesättigten Lösung von Oxalsäure ausscheiden, sind eben so wie die beim allmählichen Verdunsten über Schwefelsäure gewonnenen wasserfreies Oxalat, $\dot{L}i_2C_4O_6$, und dasselbe Salz scheidet sich aus der wässrigen Lösung bei Zusatz von Alkohol aus. Ein Salz mit 1 At. Wasser, welches Rammelsberg anführt, konnten die Verf. auf keine Weise gewinnen. Das oxalsaure Lithion löst sich in 13,1 Th. Wasser von 19,5° C., nicht in Alkohol und Aether; die wässrige Lösung schmeckt laugenhaft salzig und bläut schwach Lakmus.

Das saure Salz fanden die Verf. übereinstimmend mit *Rammelsberg* aus $(\dot{L}i\dot{H})C_4O_6 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt.

Es löst sich in 12,8 Th. Wasser von 17° C., ein wenig in Weingeist, gar nicht in Aether. Die wässrige Lösung giebt theils glänzende Tafeln, theils efflorescirt sie. Die Krystalle verlieren über Schwefelsäure 5 p. C., bei 100° 15,76 p. C. Wasser = 2 Aequiv., bei 160° Oxalsäure.

Vierfach saures Salz und ein Doppelsalz mit oxalsaurer Magnesia konnten nicht erhalten werden.

Das Lithion verhält sich demnach gegen Oxalsäure ganz so wie das Natron.

Oxalsaurer Kalk. Die abweichenden Ansichten über den Wassergehalt des Kalkoxalats berichtigen sich nach den Versuchen der Verf. dahin, dass das Salz mit 4 At. Wasser (Thomson, F. C. Vogel und Graham) nicht existire, dass es aber zwei andere wasserhaltige Salze gebe, das eine $\dot{C}a_2C_4O_6 + 2\dot{H}$ und $\dot{C}a_2C_4O_6 + 6\dot{H}$, und dass jeder bei 100° getrocknete oxalsaure Kalk 2 At. Wasser enthalte. Das Salz mit 2 Aeq. Wasser scheidet sich stets aus, wenn es in der Siedhitze gefällt wird, aber auch, wenn die Fällung aus kalten concentrirten Lösungen geschieht, gleichgültig, ob sie neutral oder alkalisch sind, oder einen Ueberschuss von Oxalsäure enthalten. Aus kalten und sehr verdünnten neutralen oder ammoniakalischen Flüssigkeiten scheidet sich stets ein Gemenge der Salze mit 1 und mit 6 Atomen Wasser aus. Alle diese Fällungen bestehen aus einem selbst unter starker Vergrösserung unkenntlichen krystallinischen Pulver, nur das aus verdünnten ammoniakalischen Lösungen erhaltene Gemenge der Salze mit 2 und 6 Atomen Wasser bietet einzelne Oktaëder und quadratische Prismen dar, so wie sie häufig aus dem Harn sich abscheiden.

Das Salz $\dot{C}a_2C_4O_6 + 6\dot{H}$ findet sich häufig in Harnsedimenten, auch in einigen *Cacteen* (s. dies. Journ. LXVIII, p. 39) und bildet sich, wenn oxalsaurer Kalk in 100° heisser Salzsäure von 1,1 spec. Gewicht oder Salpetersäure von 1,22 spec. Gewicht nicht bis zur Sättigung gelöst ist und sich beim Erkalten noch nichts abscheidet. Nach einigen Tagen bilden sich dann aus der salzsauren Lösung dia-

mantglänzende Quadratoktaëder des Salzes, welche bei 100° 4 Atome, bei 180° noch 1 Atom und erst weit über 200° das letzte Atom Wasser verlieren, 2 Atome davon aber schnell aus der Luft wieder anziehen. Deutlich erkennbar im Gemenge mit den von E. E. Schmid beschriebenen monoklinoëdrischen Krystallen (s. dies. Journ. LXVIII, p. 40) scheiden sich auch die Combinationen des quadratischen Systems aus, wenn eine äusserst verdünnte Oxalsäurelösung mit wenig Chlorcalcium vermischt wird, so dass der Niederschlag erst nach einiger Zeit entsteht.

Wenn umgekehrt zu einem grossen Ueberschuss einer Chlorcalciumlösung eine kleine Menge Oxalsäure gesetzt wird, erhält man einen schleimigen Niederschlag des Salzes mit 2 Atomen Wasser.

Verhalten des oxalsauren Kalks zu Salzsäure und zu Salpetersäure.

Das von Fritzsche zuerst erwähnte Doppelsalz $2CaCl + \dot{C}a_2C_4O_6 + 14\dot{H}$ konnten die Verf. eben so wenig wie E. E. Schmid erhalten. Dagegen bildet sich ein krystallinisches Doppelsalz $2(\dot{C}a_2C_4O_6) + CaCl + 24\dot{H}$, wenn in 100° heisse rauchende Salzsäure von 1,2 spec. Gewicht Kalkoxalat bis zur Sättigung eingetragen und langsam erkaltet wird. Dasselbe zersetzt sich mit Wasser sogleich und hält nach dem Trocknen anhängende Salzsäure und Oxalsäure zurück; es bildet schuppenförmige Krystallmassen. Dasselbe Doppelsalz scheidet sich auch noch neben viel freier Oxalsäure aus, wenn statt der Salzsäure von 1,2 solche von 1,1 spec. Gewicht genommen wird Aber bei Anwendung von verdünnterer Salzsäure erhält man das Salz mit 2 Atomen Wasser, wenn Kalkoxalat bis zur Sättigung eingetragen oder das Salz mit 6 Atomen Wasser, wenn wie oben angegeben verfahren wurde.

Vom ersten Salpetersäurehydrat wird oxalsaurer Kalk in der Wärme unter Entwickelung von Kohlensäure zersetzt. In einer nur wenig verdünnten Salpetersäure löst er sich und beim Erkalten scheidet sich nur Oxalsäure aus.

Aus einer mit Kalkoxalat gesättigten Salpetersäure von 1,22 spec. Gew. scheiden sich beim Erkalten milchige Krystallkrusten des Salzes mit 2 Atomen Wasser aus und aus einer nicht gesättigten Säure desselben spec. Gewichts Krystalle mit 6 Atomen Wasser.

Weingeist schlägt aus den Lösungen des oxalsauren Kalks in Salzsäure oder Salpetersäure das Kalkoxalat zum Theil nieder, aus stark sauren Lösungen nur langsam als krystallinisches Pulver, welches ein Gemenge zweier Salze ist.

In heissen und concentrirten Lösungen von Chloralkalien und den Chlorüren von Baryum, Calcium und Strontium löst sich der oxalsaure Kalk nicht auf, aber in heissen Lösungen der Salze aus der Magnesiagruppe in erheblicher Menge, wenn die Basen derselben nicht selbst an Oxalsäure gebunden sind. Man kann daher aus solchen Lösungen durch gehörigen Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak das etwa gelöste Kalkoxalat wieder ausfällen.

Die concentrirten heissen Salzlösungen der Magnesiagruppe setzen sich mit oxalsaurem Kalk um (z. B. $\dot{Z}nCl$ und $\dot{C}a\ddot{\overline{C}} = \dot{Z}n\ddot{\overline{C}}$ und $CaCl$) und einige Basen scheinen als Doppelsalze mit dem Kalkoxalat sich auszuscheiden, z. B. Manganoxydul.

Für die quantitative Trennung des Kalks von Magnesia ist dieses Verhalten wohl zu beachten und man muss einen so grossen Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak bei der Fällung anwenden, dass alle Magnesia als oxalsaures Doppelsalz in der Lösung vorhanden ist.

LI.

Wirkung des Chlorphosphors und Bromphosphors auf Glycerin.

Von

Berthelot und **S. de Luca.**

(Compt. rend. 1856. t. XLIII, (No. 2.) p. 98.)

Diese Arbeit zerfällt in 3 Theile:

1) Wirkung des Chlorphosphors auf Glycerin,
2) Wirkung des Bromphosphors auf Glycerin,
3) Wirkung des Ammoniaks, des Zinns und des Phosphorbromids auf Dibromhydrin.

I. Die Wirkungen der Chlorphosphorverbindungen auf Glycerin sind denen der Chlorwasserstoffsäure auf dasselbe ähnlich, es entstehen hauptsächlich die Verbindungen: Dichlorhydrin, $C_6H_6Cl_2O_2$, Monochlorhydrin, $C_6H_7ClO_4$ und das Epichlorhydrin, $C_6H_5ClO_2$. Diese Substanzen sind von einem vor uns schon untersucht worden. Wir haben nun die analoge Wirkung der Bromphosphorverbindungen auf das Glycerin untersucht.

II. Die 2 Bromphosphorverbindungen wirken ganz auf dieselbe Weise auf das Glycerin. Durch sie entstehen mehrere Bromhydrine, deren gemeinschaftliche Formel ist:

$$nC_6H_8O_6 + mHBr - pH_2O_2.$$

Wir haben folgende Verbindungen durch verschiedene Behandlungen isolirt, besonders durch Destillation über freiem Feuer bei gewöhnlichem Druck und in der Leere oder im Oelbade:

1) Monobromhydrin, $C_6H_7BrO_4 = C_6H_8O_6 + HBr - 2HO$.
2) Epibromhydrin, $C_6H_5BrO_2 = C_6H_8O_6 + HBr - 4HO$.
3) Dibromhydrin, $C_6H_6Br_2O_2 = C_6H_8O_6 + HBr - 4HO$.
4) Einen neutralen, unter 200° flüchtigen Körper, welcher Hemibromhydrin, $C_{12}H_9BrO_4 = 2(C_6H_8O_6) + HBr - 8HO$ zu sein scheint und analog dem von uns beschriebenen Jodhydrin*) ist.

*) Dies. Journ. LXIV, 197.

Eine krystallisirbare, schwarze und feste Substanz, leicht löslich in Aether ist und die Zusammen- ; eines Hexaglycerin-Bromhydrin hat:

$C_{36}H_{27}BrO_{14} = 6(C_6H_8O_6) + BrH - 22HO.$

Verschiedene flüssige, bei 200° und darüber flüch- ıbstanzen, welche ebenfalls Bromhydrine zu sein :n, aber nicht gereinigt und analysirt werden n.

Eine kleine Menge einer zwischen 65—67° flüchtigen erbindung von einem an Allyläther erinnernden Acroleïn.

Einen weissen, flüchtigen und krystallisirten Körper, r_2P, welcher als Verbindung von Epibromhydrin mit ıorwasserstoff angesehen werden kann,

$C_{12}H_9Br_2P = 2(C_6H_5BrO_2) + PH_3 - 4HO.$

Das Monobromhydrin, $C_6H_7BrO_4$, ist eine ölige, e Flüssigkeit, penetrant und aromatisch riechend. freiem Feuer kann sie nicht ohne Zersetzung des- werden; sie destillirt dagegen in der Leere unter Drucke von 0,01—0,02 Mm. bei 180°. Mit Kalium)° behandelt, zersetzt sie sich unter Bildung von in und Bromkalium, zu gleicher Zeit bildet sich eine e Menge einer schwarzen Substanz.

Das Epibromhydrin, $C_6H_5BrO_2$, erhält man in grosser tät bei der Einwirkung der Bromphosphorverbin- ı auf Glycerin. Es ist eine neutrale, leicht beweg- lüssigkeit von penetrantem und ätherischen Geruch. ichte ist bei 14° 1,615; sie siedet bei 138°. Die ihres Dampfes wurde bei 178° zu 5,78 gefunden. Volumen entsprechende Zahl ist 4,66. Es ist möglich, ıese Dichte bei einer dem Siedepunkte zu nahe lie- Temperatur bestimmt ist, die leichte Zersetzbarkeit bromhydrins gestattete jedoch keine höhere Wärme :nden. Das Epibromhydrin giebt auf 100° mit m Silberoxyd erhitzt Jodsilber und Glycerin; Kali t es bei 100° auf analoge Weise.

rch Behandlung des Epibromhydrins mit Phosphor- erhält man dieselben Verbindungen, wie beim

Dibromhydrin. Ein Theil des Epibromhydrins wird zerstört unter Bildung einer schwarzen Masse und Entwickelung von Kohlenoxyd, Kohlensäure, Wasserstoff und Propylen.

Man beachte, dass das Epibromhydrin isomer mit Propionchlorür ist.

3. Das Dibromhydrin, $C_6H_6Br_2O_2$, ist das bei dieser Reaction am reichlichsten erhaltene Produkt. Es ist eine neutrale Flüssigkeit von einem ätherischen, dem Chlorhydrin ähnlichen Geruch. Seine Dichte ist 2,11 bei 10°, es siedet bei 219°. Mit Kali zerfällt es bei 100° in Bromkalium und Glycerin.

III. Wir haben die Wirkung des Ammoniaks, des Zinns und des Phosphorbromids auf das Dibromhydrin untersucht und dabei das Glycerammin, $C_6H_9NO_4$ und das Tribromhydrin, $C_6H_5Br_3$, erhalten.

1. Die Wirkung des Ammoniaks ist verschieden, je nachdem das Dibromhydrin rein oder gelöst in Alkohol ist. Leitet man Ammoniakgas auf reines Dibromhydrin, so bildet sich rasch ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag; die Masse erhitzt sich bald, färbt sich und verwandelt sich in ein Gemenge von einem in Wasser und allen Lösungsmitteln unlöslichen Amidkörper und bromwasserstoffsaures Ammoniak. Die Analyse führte zu der Formel: $C_{12}H_{12}BrNO_4$; die Bildung dieses Körpers erklärt sich nach folgender Gleichung:

$$2(C_6H_6Br_2O_2) + 4NH_3 = C_{12}H_{12}BrNO_4 + 3(NH_3, HBr).$$

Leitet man dagegen einen Strom von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Dibromhydrin, so erhält man Bromwasserstoff-Ammoniak und das bromwasserstoffsaure Salz einer neuen Base, das Glycerammin, $C_6H_9NO_4 = C_6H_8O_6 + NH_3 - 2HO$. Diese Base ist flüssig und sehr löslich in Wasser und Aether. Aether nimmt dieselbe aus ihrer wässrigen Lösung nicht auf, zersetzt man aber ihre bromwasserstoffsaure Verbindung durch eine höchst concentrirte Lösung von Bromkalium, so scheidet sich das Glycerammin in Form einer öligen Flüssigkeit aus, die sich bei Zusatz von Wasser wieder löst. Diese Base verflüchtigt sich kaum mit den Wasserdämpfen, ihr chlorwas-

rstoffsaures Salz ist zerfliesslich oder wenigstens ausser-dentlich hygroskopisch und löst sich schwierig in abso-tem Alkohol. Beim Erhitzen schwärzt es sich unter ersetzung und Entwicklung eines starken Geruchs nach rbranntem Horn. Seine wässrige Lösung wird nicht rch Platinchlorid gefällt; concentrirt man aber im Vacuo ne Mischung beider Auflösungen und fügt reinen oder it Aether gemischten Alkohol zu, so erhält man kleine rangefarbene Körner des Doppelsalzes von Platinchlorid nd Glycerammin = $C_6H_9NO_4, HCl, PtCl_2$.

2. Behandelt man das Dibromhydrin bei 140° mit me-allischem Zinn, so tritt Zersetzung ein, während sich Zinn-romür und eine zinnhaltige Verbindung bildet, welche nlöslich in Wasser, aber löslich in Aether ist. Wir konnten iesen Körper in keiner krystallisirbaren Verbindung er-alten.

3. Wenn man ein Gemisch von Dibromhydrin oder ibromhydrin und Phosphorbromid destillirt und das Pro-kt der Reaction mit Wasser behandelt und wiederholt stillirt, so erhält man:

a) Zwischen 175 und 180° das Tribromhydrin:

$$C_6H_5Br_3 = C_6H_8O_6 + 3HBr - 6HO.$$

b) Gegen 200° eine Verbindung $C_6H_7Br_3O_2$, welche weder als Hydrat von Tribromhydrin betrachtet werden nn, $C_6H_5Br_3 + 2HO$, oder als bromwasserstoffsaures Di-mhydrin, $C_6H_6Br_2O_2 + HBr$.

Das Tribromhydrin, $C_6H_5Br_3$, ist eine schwere Flüssig-it, bei 180° flüchtig, langsam zersetzbar durch Wasser d etwas rauchend an der Luft. Bei seiner Bildung tritt er Sauerstoff des Glycerins in Form von Wasser aus. s Tribromhydrin gehört zur dritten Reihe der Glycerin-bindungen und entspricht den neutralen Fetten, unter-eidet sich aber von diesen, weil es nicht neutral ist e die übrigen Körper der dritten Reihe, was leicht zu klären ist durch die grosse chemische Energie der Brom-sserstoffsäure, welche $^7/_8$ des Tribromhydrins bildet.

Diese Thatsachen beweisen aufs Neue, dass drei be-mmte Reihen von Verbindungen des Glycerins mit 1, nd 3 Aeq. Säuren existiren; sie zeigen, dass ausser

diesen 3 Fundamental-Reihen Verbindungen existiren, welche durch Vereinigung von einem Aequivalent Säure mit mehreren Aequivalenten Glycerin entstehen, Verbindungen, deren Analoga sich wieder finden unter den natürlichen Stoffen, welche Zucker enthalten.

Endlich liefert die Existenz des Glycerammins in Uebereinstimmung mit den Analogien zwischen Glycerin und Alkohol das erste Beispiel eines Alkaloïds, welches aus einer zuckerartigen Substanz entstanden ist.

LII.

Ueber die phosphorhaltigen Basen.

Von

A. Cahours und **A. W. Hofmann.**

(Compt. rend. 1856. t. XLIII. (No. 2.) p. 98.)

In unserer ersten Abhandlung (dies. Journ. LXVIII, 48) über die Phosphomethyl- und Phosphäthylbasen zeigten wir die Umwandlung des Phosphomethylen $(C_2H_3)_3P$ durch Jodmethyl in Tetraphosphomethylammoniumjodür $(C_2H_3)_4P,J$ so wie die des Triphosphäthylin $(C_4H_5)_3P$ durch Jodäthyl in Tetraphosphäthylammoniumjodür $(C_4H_5)_4P,J$.

Beide Verbindungen unterscheiden sich vom Tetramethylammonium und dem Teträthylammonium nur dadurch, dass der Stickstoff durch Phosphor ersetzt ist.

Beim Erhitzen mit Silberoxyd und Wasser tauschen diese Jodüre ihr Jod gegen Sauerstoff nach Art der Tetrammoniumbasen aus und geben, wie letztere, sehr kräftige Basen, deren Zusammensetzung durch die Formel ausgedrückt wird:

$$(C_2H_3)_4PO,HO$$
$$(C_4H_5)_4PO,HO.$$

Diese Basen entsprechen dem Kali- und Natronhydrat und sättigen die Säure unter Bildung gut krystallisirbarer

, Durch Einwirkung der Wärme auf diese Basen er-
n wir folgende Resultate.

Hofmann erhielt schon früher durch Destillation
'etramethylammoniumoxyds Holzgeist und Trimethyl-
Teträthylammoniumoxyd gab unter denselben Um-
en ölbildendes Gas und Wasser in Mengen, wie sie
gewöhnliche Alkohol enthält, zu gleicher Zeit ent-
lte sich vollkommen reines Triäthylamin. Die Ana
liess vermuthen, dass sich die Oxyde der genannten
horhaltigen Basen bei derselben Behandlung ähnlich
elten, was jedoch durch den Versuch nicht bestätigt
.

Destillirt man nämlich die Basen:

$$(C_2H_3)_4PO,HO \text{ und}$$
$$(C_4H_5)_4PO,HO,$$

hält man folgende Resultate:

$$(C_2H_3)_4PO,HO = C_2H_4 + (C_2H_3)_3PO_2.$$
$$(C_4H_5)_4PO,HO = C_4H_6 + (C_4H_5)_3PO_2.$$

Diese neuen, von uns sorgfältig untersuchten Produkte
lten sich wie wirkliche Sauerstoff-Basen, sie sättigen
n und bilden krystallisirbare Salze. Mit Wasserstoff-
zersetzen sie sich unter Austausch ihrer 2 Aequiv.
stoff gegen 2 Aeq. Chlor, Brom, Jod, Schwefel etc.
iefern folgende Produkte:

$(C_2H_3)_3PO_2$.	$(C_4H_5)_3PO_2$.
$(C_2H_3)_3PCl_2$.	$(C_4H_5)_3PCl_2$.
$(C_2H_3)_3PBr_2$.	$(C_4H_5)_3PBr_2$.
$(C_2H_3)_3PJ_2$.	$(C_4H_5)_3PJ_2$.

Das Arsenmethyl und das Stibäthyl geben bekanntlich
he Verbindungen:

$(C_2H_3)_3AsO_2$.	$(C_4H_5)_3SbO_2$.
$(C_2H_3)_3AsCl_2$.	$(C_4H_5)_3SbCl_2$.
$(C_2H_3)_3AsBr_2$.	$(C_4H_5)_3SbBr_2$.

s blieb demnach noch übrig, den Körper:

$$(C_4H_5)_3NO_2$$

den, um die Analogie zwischen den durch Stickstoff
leten Aethylbasen und den Verbindungen derselben

Ordnung, welche Phosphor, Arsenik und Antimon enthalten, nachzuweisen. Alle in dieser Hinsicht angestellten Versuche hatten aber bis jetzt keinen Erfolg.

Auch gelang es nicht, durch Oxydation des Triphosphäthylin den der unterphosphorigen Säure H_3PO_4 entsprechenden Körper:

$$(C_4H_5)_3PO_4$$

zu erhalten.

Betrachtet man die verschiedenen Sauerstoffsäuren des Phosphors als abstammend von dem Radikal H_3P, so könnte man sie durch die Formeln ausdrücken:

H_3PO_4, unterphosphorige Säure,
H_3PO_6, phosphorige „
H_3PO_8, gewöhnliche Phosphorsäure.

Noch wäre also das erste Glied dieser wichtigen Reihe darzustellen, es ist dies die Verbindung:

$$H_3PO_2$$

entsprechend der von uns entdeckten Verbindung:

$$(C_4H_5)_3PO_2.$$

LIII.

Ueber die Zusammensetzung des festen Theiles des Olivenöls.

Von

W. Heintz.

Schon im Jahre 1855 habe ich*) eine vorläufige Notiz über das Olivenöl bekannt gemacht. Ich bestritt darin die Anwesenheit einer bei 60°C. schmelzenden Säure, welche Collett darin gefunden haben wollte, und die er für Chevreul's Margarinsäure hielt. Ich wies vielmehr aus den Versuchen des Herrn Hetzer, die derselbe in

*) Dies. Journ. LXIV, p. 111.

meinem Laboratorium und unter meiner Leitung angestellt hatte, nach, dass daraus reine Palmitinsäure dargestellt werden könne. Dass die gewonnene reine Säure, deren Reinheit sowohl durch Umkrystallisation, als durch partielle Fällung erwiesen worden war, wirklich Palmitinsäure war, habe ich damals nur durch ihre Eigenschaften, namentlich durch ihren Schmelzpunkt dargethan. Ich habe sie nun auch der Analyse unterworfen und folgende Resultate erhalten:

I. 0,2165 Grm. der Säure lieferten 0,5936 Grm. Kohlensäure und 0,2454 Grm. Wasser, entsprechend 0,16189 Grm. oder 74.78 p. C. Kohlenstoff und 0,02727 Grm. oder 12,60 p. C. Wasserstoff.

II. Aus 0,2414 Grm. derselben wurden 0,6630 Grm. Kohlensäure und 0,2720 Grm. Wasser erhalten, die entsprechen 0,18082 Grm. oder 74,90 p, C. Kohlenstoff und 0,03022 Grm. oder 12,52 p. C. Wasserstoff.

Die erhaltenen Resultate sind folgende:

	I.	II.	Berechn.	
Kohlenstoff	74,78	74,90	75,00	32 C
Wasserstoff	12,60	12,52	12,50	32 H
Sauerstoff	12,62	12,58	12,50	4 O
	100,00	100,00	100,00	

Man sieht, dass diese Zahlen vollkommen mit denen übereinstimmen, welche die Rechnung nach der Formel der Palmitinsäure verlangt. Das Vorhandensein von Palmitin im Olivenöl kann daher keinem Zweifel unterliegen.

Zur Abscheidung der Säure, welche in den festen Verseifungsprodukten des Olivenöls neben der Palmitinsäure enthalten ist, hat Herr Hetzer die noch Oelsäure enthaltende alkoholische Flüssigkeit, welche bei der Darstellung der reinen Palmitinsäure erhalten worden war (siehe in der eben erwähnten Notiz S. 117), mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag wurde vollkommen mit Aether extrahirt, um die Oelsäure zu entfernen, dann mit Salzsäure und vielem Wasser kochend zersetzt, und darauf der Methode der partiellen Fällung unterworfen. Da jedoch die Menge der festen fetten Säure, welche aus 2 Pfund Olivenöl genommen worden war, nicht bedeutend war, so

gelang es nicht, eine zweite fette Säure in reinem Zustande daraus abzuscheiden. Da Herr Hetzer durch äussere Umstände abgehalten wurde, diese Arbeit von Neuem in grösserem Maassstabe zu beginnen, so übernahm dies Herr Krug. Dieser verseifte 10 Pfund Olivenöl, schied die fetten Säuren wieder ab, erkaltete sie stark, presste sie aus, löste den Rückstand in einem geringen Theil seines Volums Alkohol, liess die Lösung wieder sehr stark erkalten, presste von Neuem und wiederholte die Operation mehrmals, so dass fast alle Oelsäure entfernt sein musste. Dann unterwarf er die gewonnene feste Säure der Methode der partiellen Fällung, und zwar in der Weise, dass zuerst mit essigsaurer Talkerde eine Portion gefällt, das Filtrat dann mit essigsaurem Baryt und das Filtrat von diesem Niederschlage wieder mit essigsaurem Baryt gefällt wurde. Die aus diesen Niederschlägen wieder abgeschiedenen Säuren schmolzen bei 58,2°, 46,4° und 32,4° C. Die beiden letztern wurden nur ein Mal umkrystallisirt, wodurch der Schmelzpunkt stieg, und zwar dort auf 54,8° C., hier auf 53,8° C. Die erste Portion dagegen wurde mehrfach umkrystallisirt, wobei der Schmelzpunkt ziemlich gleichmässig sank. Die auf einander folgenden Schmelzpunkte waren 54,8°, 55,4°, 53,8°, 52,0° C. Der Umstand, dass der Schmelzpunkt sich durch Umkrystallisiren erniedrigte, zeigt, dass in diesem Säuregemisch wenig von schwerer in Alkohol löslichen Säuren mit viel von leichter löslichen (wahrscheinlich im Wesentlichen Palmitinsäure) enthalten sein musste. Es war daher nicht zu hoffen, durch Umkrystallisiren daraus eine reine Säure abzuscheiden, deshalb wurden sämmtliche, aus der ersten Fällung stammende Säureportionen, mit der durch Umkrystallisiren der aus der zweiten und dritten stammenden gemischt, und nun in der Weise partiell gefällt, dass jedes Mal der grösste Theil der Säure in den Niederschlag gebracht, und zur nächstfolgenden Fällung eben die aus dem Niederschlage abgeschiedene Säure benutzt wurde. Die Schmelzpunkte der aus dem Niederschlage wieder dargestellten Säuren waren folgende: 52,4°, 52,0°, 52,0°, 52,4°, 53,6°, 53,6°, 53,6°. Da der Schmelzpunkt sich bei den letzten Operationen nicht

geändert hatte, so wurde die zuletzt erhaltene Säure mit den von den beiden letzten Niederschlägen abgepressten Flüssigkeiten wieder dargestellten Säuren vereinigt und umkrystallisirt. Dabei fiel der Schmelzpunkt von 53,6° zuerst auf 52,2°, dann stieg er wie folgt auf 54,6°, 57,4°, 59,0°, 60,0°, 62,0°, 66,2°, 69,2°, 71,4° C.

Da die so gewonnene, bei 71,4° C. schmelzende Säure nur noch in geringer Quantität vorhanden war, so durfte ich nicht hoffen, eine reine Säure daraus noch darzustellen. Um jedoch nachzuweisen, dass der hohe Schmelzpunkt derselben, der den der Stearinsäure übersteigt, auch mit einem grössern Kohlenstoffgehalte als in dieser Säure verbunden war, unterwarf ich sie der Elementaranalyse. Diese ergab Folgendes:

0,1856 Grm. der bei 71,4° C. schmelzenden Säure lieferten 0,5221 Grm. Kohlensäure und 0,2129 Grm. Wasser, entsprechend 0,14239 Grm. oder 76,72 p. C. Kohlenstoff und 0,02366 Grm. oder 12,75 p. C. Wasserstoff.

		Berechn. nach $C_{36}H_{36}O_4$		Berechn. nach $C_{40}H_{40}O_4$	
Kohlenstoff	76,72	76,05	36 C	76,92	40 C
Wasserstoff	12,75	12,68	36 H	12,82	40 H
Sauerstoff	10,53	11,27	4 O	10,26	4 O
	100,00	100,00		100,00	

Es hatte demnach bisher keine andere Säure als die Palmitinsäure aus dem Olivenöl rein abgeschieden werden können. Da es nun darauf ankam, auch das Vorhandensein der Stearinsäure zu erweisen, so wurden noch fernere Scheidungsversuche gemacht. Zu dem Ende wurden die Filtrate, welche bei der partiellen Fällung erhalten waren, vereinigt, die fetten Säuren daraus abgeschieden und der Umkrystallisation unterworfen. Eben so die Säuren aus den Filtraten, welche bei der Umkrystallisation aus Alkohol erhalten waren. Letztere lieferten schliesslich eine Säure vom Schmelzpunkt 51,8° C., wonach ihre geringe Quantität eine weitere Bearbeitung verhinderte. Erstere Säuregemische dagegen gaben schliesslich eine Säure, deren Schmelzpunkt von 60,7° C. sich weder durch Umkrystallisiren, noch durch partielle Fällung erhöhen liess. Die Analyse dieser Säure konnte aber auch ihrer geringen Quantität

wegen nicht ausgeführt werden. Ich krystallisirte sie daher aus einer verhältnissmässig grossen Menge Alkohol nochmals mehrmals um, wobei sich dann doch der Schmelzpunkt, jedoch nur sehr langsam, bis 61,3° C. erhob, zuletzt war mir eine Spur Säure übrig, welche wahrscheinlich mit etwas einer in Alkohol schwerer löslichen Säure verunreinigte Palmitinsäure war.

Ausser der flüssigen fetten Säure, der Oelsäure, und der Palmitinsäure ist nach den obigen Versuchen in dem Olivenöl sicherlich eine Säure enthalten, deren Schmelzpunkt höher liegt, als der der Stearinsäure. Es ist wahrscheinlich, dass diese Säure Butinsäure ist, deren Existenz in der Butter ich*) wahrscheinlich gemacht, und die Gössmann**) aus dem Erdnussöl rein dargestellt und mit dem Namen Arachinsäure belegt hat. Die Gegenwart der Stearinsäure konnte nicht bestimmt nachgewiesen werden, daraus folgt aber nicht entschieden ihre Abwesenheit, vielmehr war wohl die Menge der vorhandenen Stearinsäure nur so gering, dass selbst eine Quantität Olivenöl, wie die angewendete, nicht genügend war, dieselbe nach den bis jetzt bekannten Methoden nachzuweisen. Dass aber ausser der noch schwerer als die Stearinsäure schmelzenden Säure höchst wahrscheinlich auch diese in dem Gemisch enthalten war, möchte daraus geschlossen werden dürfen, dass die schwerer schmelzende Säure sowohl durch partielle Fällung als durch Umkrystallisation so äusserst schwer von der Palmitinsäure abzuscheiden war. Wäre Stearinsäure nicht vorhanden gewesen, so könnte die Abscheidung jener von der Palmitinsäure, die weit leichter in Alkohol löslich ist, als die Butinsäure, nicht solche Schwierigkeiten dargeboten haben.

Aus dieser Untersuchung folgt also, dass in dem Olivenöl, abgesehen von dem Oleïn, jedenfalls Palmitin und wahrscheinlich Stearin und Butin enthalten ist, jedenfalls aber ein Fett, dass bei seiner Verseifung eine schwerer

*) Poggend. Ann. Bd. XC, p. 149.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXXIX, p. 1. Ds. Journ. LXI, 236.

als die Stearinsäure schmelzende und kohlenstoffreichere Säure liefert.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, Herrn Krug, der, wie schon oben erwähnt, sich der vorstehenden langwierigen und leider wenig ergiebigen Arbeit mit Ausdauer unterzogen hat, hier öffentlich meinen Dank auszusprechen. Ihm gehören die Resultate derselben, die, abgesehen von denen einiger weniger Versuche und namentlich der Elementaranalysen, sämmtlich von ihm gewonnen sind.

XLIV.

Notizen.

1) *Ueber einige Bestandtheile von Lycopodium Chamaecyparissus.*

In der Absicht, diejenige organische Säure aufzufinden, an welche der reiche Thonerdegehalt dieser Pflanze gebunden sein mag, hat Dr. M. Kamp (Ann. d. Chem. und Pharm. C, 298) eine Reihe Versuche ausgeführt, die zwar den zunächst beabsichtigten Zweck nicht erreichten, aber einen dankenswerthen Beitrag zur chemischen Kenntniss der Bestandtheile jener Pflanze lieferten.

Der Verf. hat einen krystallisirbaren *Bitterstoff*, eine fettähnliche Substanz, die er *Lycostearon* nennt und einen harzähnlichen Körper, den er mit *Lycoresin* bezeichnet, dargestellt.

Um den *Bitterstoff* zu gewinnen, wurde das mittelst Alkohol und Wasser erhaltene Extract eingedampft, mit Wasser behandelt, um Harz abzuscheiden und die wässrige Lösung mit Bleizucker, darnach mit Bleiessig gefällt. Das Filtrat davon, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, lieferte einen Verdampfungsrückstand, aus welchem Alkohol hauptsächlich Traubenzucker auszog, Wasser aber den Rest löste, und aus dieser Lösung schlug nun Bleiessig den Bitterstoff nieder, aber zugleich etwas Zucker. Letzteres

wurde (nach Zersetzung des Bleiniederschlags mittelst Schwefelwasserstoff) durch Hefe zerstört, das Filtrat zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und der letztere abdestillirt. Aus der wässrigen, farblosen, syrupsdicken Lösung schied sich der Bitterstoff in feinen Nadeln aus, sehr leicht in Alkohol und Aether löslich, und so schwer zu reinigen, dass man ihn bisher noch nicht der Analyse unterwerfen konnte. Der Geschmack ist intensiv bitter, die Reaction neutral. Der Bitterstoff besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, giebt mit alkalischer weinsaurer Kupferoxydlösung erst nach vorgängigem Kochen mit Schwefelsäure einen Niederschlag von Kupferoxydul und hat ein charakteristisches Verhalten gegen schwache Jodtinctur, indem er sich damit hochroth färbt oder flockig gefällt wird. Mit salpetersaurem Silberoxyd liefert er einen weissen, in Kochhitze sich schwärzenden Niederschlag. Durch concentrirte Schwefelsäure wird er erst hochroth, dann braun. Es scheint der Bitterstoff ein Glucosid zu sein, dessen nähere Kenntniss weiterer Erforschung vorbehalten bleibt.

Das *Lycostearon* wurde aus dem braunen Absatz des alkoholischen Extracts durch wiederholtes Auflösen in kochendem Alkohol und Entfärbung mit Thierkohle beim Erkalten der Lösung in Gestalt einer weisslich trüben Gallert gewonnen, die zu einer stärkeähnlichen amorphen, geruch- und geschmacklosen Masse eintrocknete, bei 100° flüssig war und weiter erhitzt mit Geruch nach brennendem Fett sich entzündete und verkohlte. In kaltem Wasser unlöslich ist diese Substanz in kochendem ein wenig löslich, auch in kaltem Alkohol und Aether ist sie viel weniger als in siedendem löslich, dagegen leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure färbt sie braun, beim Erhitzen schwarz, starke kochende Salpetersäure roth.

Das Lycostearon ist stickstofffrei und besteht in 100 Theilen aus:

C	74,15	
H	12,47	12,80
O	13,38	

Daraus lässt sich wohl eine Formel berechnen:

$(C_{30}H_{30}O_4)$

er dieselbe ist durch nichts controlirt.

Die Mutterlaugen, aus denen das braune rohe Lyco-aron sich abgesetzt hatte, geben nach Entfernung des kohols eine grünlich braune Masse, die nach dem Kochen t etwas Natronlauge beinahe entfärbt wird und nach hrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol weisse kroskopische vierseitige Prismen des *Lycoresins* darstellt. ses beginnt bei 170° C. zu schmelzen, aber auch ichzeitig sich zu zersetzen, entzündet sich weiterhin d verbrennt mit russender Flamme. Es ist nicht in ltem, nur sehr wenig in kochendem Wasser, reichlich in kohol und Aether, spärlich in kalten Aetz- und kohlen-ren Alkalien löslich und reagirt neutral. Mit concen-ter Schwefelsäure färbt es sich dunkel orange, dann un, bei Zusatz von $\dot{K}\bar{C}r_2$ reducirt es Chromsäure und twickelt stechend sauren Geruch. Seine alkoholische sung fällt eine gleiche von Quecksilberchlorid weiss, gegen nicht die alkoholische Lösung von $\dot{A}g\ddot{\bar{N}}$, $\dot{B}a\bar{A}$, Cl und CaCl.

Die stickstofffreie Substanz besteht in 100 Th. aus:

C	76,98	77,09
H	11,13	11,33
O	11,89	11,58

Eine Verbindung zur Controle des Aequivalents liess h nicht erhalten.

---

2) *Thonerde- und Kieselerde-Gehalt des Lycopodium denticulatum.*

Bei der Analyse des in Gewächshäusern gebauten *copod. denticul.* fand F. H. Graf zu Solms-Laubach nn. d. Chem. u. Pharm. C, 297), dass die Asche nahe an p. C. Thonerde und 42 p. C. Kieselerde enthielt. Ver-eicht man diese Analyse mit denen von *Lycopod. Chamae-ariss.* und *Lycopod. clavatum*, so finden sich erstaunlich osse Unterschiede theils im absoluten Thonerdegehalt,

theils im Verhältniss der Thonerde zur Kieselerde. Denn es enthalten:

	Lyc. Chamaecyp.	*Lyc. clavat.*	*Lyc. dentic.*
$\dddot{Al}$	54	27	2
$\dddot{Si}$	13	14	42

Worauf beruhen diese ungewöhnlichen Abweichungen?

3) *Verhalten der Chlorkalklösung in der Wärme.*

Um die noch nicht ganz übereinstimmenden Angaben über die Zersetzung von Chlorkalklösungen in der Wärme zu prüfen, stellte Gust. Schlieper (Ann. d. Chem. und Pharm. C, 171) eine klare alkalische Chlorkalklösung dar, um sie durch allmähliches Kochen zu zersetzen, und in den verschiedenen Stadien der Zersetzung die Produkte zu prüfen. Es ist bekannt, dass sich aus unterchlorigsaurem Kalk chlorsaurer bildet, aber Gay-Lussac beobachtete auch die Anwesenheit von chloriger Säure, wenn die Chlorkalklösung im Sonnenlicht gestanden hatte. Um unterchlorige, chlorige und Chlorsäure neben einander zu erkennen, wurde die erste mittelst Penot's Probe (s. ds. Journ. LIX, 59) entfernt, die zweite mittelst Salzsäure und Indigsolution, und wenn nachher in der schwach bläulich gefärbten Flüssigkeit schweflige Säure eine Entfärbung bewirkte, so zeigte diese die Anwesenheit von Chlorsäure an. In seinen Versuchen fand der Verf. niemals chlorige Säure, er ermittelte daher die unterchlorige Säure durch Penot's Probe, dann den Gesammtgehalt an unterchloriger und Chlorsäure mittelst Bunsen's titrirender Methode und zog dann die erstere von letzterer ab.

Die Versuche wurden in einer mit Kühlrohr versehenen schief aufwärts stehenden Retorte angestellt, so dass das verdunstete Wasser wieder zurückfliessen musste; ausserdem war der Retortenhals mit einer Gasleitungsröhre versehen, um die Entwicklung von Sauerstoff beobachten zu können. Die Resultate der Versuche waren *folgende*:

1. Lösungen, die in je 1 C. C. 0,015956 resp. 0,022339 m. unterchlorigen Kalk enthielten, wurden zu 240 C. C. resp. 23 Stunden lang gekocht, wobei sie allmählich en ganzen Gehalt an unterchloriger Säure verloren. Die niger concentrirte Lösung enthielt alle unterchlorige ure in der Gestalt von Chlorsäure und hatte demnach r keinen Sauerstoff verloren; die concentrirtere enthielt r 80,5 p. C. von der der Rechnung nach zu erhaltenden enge Chlorsäure. In der verdünnteren war also die Zertzung so:

$$3\dot{C}a\dot{C}l = 2CaCl + \dot{C}a\dddot{C}l.$$

2. Eine Lösung von 0,031913 unterchlorigsaurem Kalk je 1 C. C. entwickelte bis zur sechsten Stunde erhebhe Quantitäten Sauerstoff, und der Gehalt an unterlorigsaurem Kalk geht zur Hälfte in chlorsauren Kalk er, zur andern Hälfte zerfällt er in Chlorcalcium und uerstoff.

3. Lösungen mit 0,047869 Grm. unterchlorigsaurem lk in je 1 C. C. entwickeln lebhaft Sauerstoff; 43,8 p. C. s vorhandenen unterchlorigsauren Salzes gehen in CaCl d $\dot{C}a\dddot{C}l$ über, der Rest zerlegt sich in Sauerstoff und lorcalcium.

Um zu erfahren, ob die grössere Concentration oder r gesteigerte Siedepunkt die Ursache der Zersetzung , wurden eben so concentrirte Lösungen wie in Versuch 3. Wasserbad erhalten, dagegen eben so verdünnte wie in rsuch 1. in zugeschmolzenen Röhren auf 110° C. erhitzt. s Resultat war: die ersteren entwickelten eben so lebft Sauerstoff, als wenn sie gekocht würden und zersetzten h auf gleiche Weise wie die in No. 3.; die letztern hatten inen Sauerstoff entwickelt und aller $\dot{C}a\dot{C}l$ war in $\dot{C}a\dddot{C}l$ d CaCl zerfallen.

4) *Barytgehalt des bunten Sandsteins und der darauf gewachsenen Buchen.*

Bei Analyse einer Asche von Buchenholz fand G. E. Eckard (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, p. 294) einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Baryterde. Um sicher zu sein, dass nicht eine zufällige Beimengung fremder Substanz die Ursache davon sei, wurde ein Stück Holz aus dem Innern des Buchenstammes sorgfältig eingeäschert und auch die Untersuchung dieser Asche bestätigte die schon von Scheele gemachte Beobachtung, dass die Baryterde ein Bestandtheil der Pflanzenasche sein könne.

Es wurde nun von H. Lutterkorth (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 296) der auf dem rechten Ufer der Nieder-Werra anstehende bunte Sandstein, auf dem jene Buchen gewachsen waren, untersucht. Wasser nahm daraus nur Gyps und Chlornatrium auf, verdünnte Salzsäure aber Kalk und Baryt. Der letztere wurde aus der salzsauren Lösung durch Gypswasser gefällt, der schwefelsaure Baryt mit kohlensaurem Alkali geschmolzen und die in Salzsäure gelöste kohlensaure Erde gab die bekannten Krystalle des Chlorbaryums mit allen Reactionen der Barytsalze. Der Verf. schliesst, dass der Baryt als kohlensaurer vorhanden war, und als solcher in Kohlensäure gelöst in die Pflanze überging.

---

5) *Vergleichende Analyse des Eudialyt und des Eukolit.*

A. Damour (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 26) p. 1197) hat die beiden Mineralien vergleichend analysirt und verdankt Herrn Prof. Forchhammer in Copenhagen das Material zu diesen Versuchen.

Der Eudialyt kommt in Krystallen vor, deren Grundform ein Rhomboëder mit 73°30′ ist, so wie in krystallinischen Massen, welche öfters deutliche doppelte Spaltbarkeit zeigen, die auf ein hexagonales Prisma von 120° führt.

ine Farbe ist rosa oder auch violettroth, ähnlich wie ·schiedener Almandine. Er ist bisweilen durchsich- eist aber sehr rissig und dann nur an den Kanten :heinend; er ritzt Apatit und wird von Feldspath ; sein spec. Gew. = 2,906.

›r dem Löthrohr schmilzt der Eudialyt zum dunkel- , durchsichtigen Glas, er wird leicht von Säuren iffen unter Bildung von Kieselgallert.

:r norwegische Eukolit findet sich in kleinen glasigen ı von bräunlichrother Farbe, welche öfters deutliche :e Spaltbarkeit zeigen, wie beim Eudialyt, die auf guläres hexagonales Prisma führt. In manchen laren zeigt das Mineral einen gewissen Grad von ichtigkeit, gewöhnlich aber findet es sich in sehr ı Massen. Seine Härte ist dieselbe wie die des /ts, sein spec. Gewicht ist 3,007. Im polarisirten zeigt der Eukolit, wie der Eudialyt eine optische ıit dem geringen Unterschiede, dass im Eudialyt die ›sitiv, im Eukolit dieselbe negativ ist. Die chemi- Eigenschaften des Eukolits sind identisch mit denen dialyts.

s Mittel mehrer Analysen erhielt der Verf. folgende :

Eudialyt aus Grönland.

		Sauerst.		Verh.
Kieselsäure	0,5038	0,2616	0,2620	6
Tantalsäure	0,0035	0,0004		
Zirkonerde	0,1560		0,0410	1
Eisenoxydul	0,0637	0,0141	0,0775	2
Kalk	0,0923	0,0262		
Manganoxydul	0,0161	0,0036		
Natron	0,1310	0,0336		
Chlor	0,0148			
Flüchtige Stoffe	0,0125			
	0,9937			

Eukolit aus Norwegen.

		Sauerst.		Verh.
Kieselsäure	0,4570	0,2372	0,2399	6
Tantalsäure	0,0235	0,0027		
Zirkonerde	0,1422	0,0364	0,0414	1
Ceroxyd	0,0249	0,0050		
Eisenoxydul	0,0683	0,0152		
Lanthanoxyd	0,0111	0,0016	0,0792	2
Kalk	0,0966	0,0274		
Manganoxydul	0,0235	0,0053		
Natron	0,1159	0,0297		
Chlor	0,0111			
Flüchtige Stoffe	0,0183			
	0,9924			

Abgesehen von dem Gehalt des Eukolits an Cer und Lanthan haben also beide Mineralien identische Zusammensetzung. Vereinigt man einerseits den Sauerstoff der Tantalsäure und den der Kieselsäure, und andererseits den Sauerstoff des Ceroxyds mit dem der Zirkonerde, so findet man für den Eukolit dieselbe Formel, die Rammelsberg für den Eudialyt aufgestellt hat. Die Zusammensetzung beider Mineralien kann durch die Formel ausgedrückt werden:

$$6\dot{R} + \ddot{\ddot{R}} + 6\ddot{\ddot{S}}i.$$

---

6) *Ueber einige neue Reactionen des Chromoxyds*

giebt G. Chancel (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 19.) pag. 927) folgende Angaben:

Das Chrom und das Zink werden bekanntlich von andern Metallen getrennt, indem man sie in überschüssiger Kalilauge auflöst. Nach den Versuchen des Verf. kann dies jedoch nie ausgeführt worden sein, indem Chrom und Zink nicht neben einander in einer kalischen Lösung existiren können, da sie sich gegenseitig ausfällen. Mischt man die kalischen Lösungen beider Metalle zusammen, so fällt das im Ueberschuss vorhandene Metall das andere aus. Man erhält auf diese Weise einen grünen Niederschlag, der gewaschen und getrocknet die Zusammensetzung hat: Cr_2O_3, ZnO,

so eine Verbindung, ähnlich der des Chromeisens, des agneteisens und der kürzlich von Pelouze beschrienen Verbindung des Chromoxyds mit verschiedenen idern Basen.

Dieselbe Reaction zeigt sich beim Vermischen einer kalischen Bleilösung mit einer alkalischen Chromlösung, r hierbei entstehende Niederschlag ist grün und hat die sammensetzung:

$$Cr_2O_3, PbO.$$

Eine für die Analyse nützliche Beobachtung machte r Verf., als er eine alkalische Chromoxydlösung mit unem Bleisuperoxyd schwach erwärmte, wodurch alles rom als chromsaures Bleioxyd sich in dem Kali löste. s der erhaltenen gelben Lösung kann nach dem Abfilren des überschüssigen Bleisuperoxyds durch Uebersäten mit Essigsäure das Chromgelb gefällt werden.

Dieselbe Reaction giebt ein einfaches Mittel an die nd, Chromoxyd in Chromsäure umzuwandeln; sie ist chter und genauer auszuführen, als die Oxydation durch hmelzen mit Salpeter.

---

7) *Ueber die Auffindung des Phosphors.*

Von L. Dusart.

(Compt. rend. 1856. t. XLIII. (No. 24.) p. 1126.)

Diese neue Methode der Entdeckung des Phosphors ündet sich auf die Eigenschaft des Phosphors, der Phosormetalle, der phosphorigen Säure und der unterphosorigen Säure bei Gegenwart von Wasserstoff im Entehungsmomente Phosphorwasserstoff zu bilden.

Letzteres ist dann an seinen charakteristischen Eigenhaften zu erkennen, als z. B. durch seine Reduction der etallsalze, besonders des salpetersauren Silberoxyds, am oblauchartigen Geruch, an der Bildung weisser Dämpfe Berührung mit Luft, so wie daran, dass es beim Brennen Wasserstoffgas die Flamme smaragdgrün färbt. Man nn dies auf folgende Weise zeigen: In eine lange, an

einem Ende fein ausgezogene Glasröhre bringt man zwischen 2 Asbestpfropfen ein Stück Phosphor und leitet durch die Röhre einen Strom Wasserstoffgas, das aus reinem Zink dargestellt wird, und entzündet das Gas. Es umgiebt sich die Röhrenspitze mit einer grünen Flamme, die bald verschwindet, wenn sich die Röhre erhitzt. Zertheilt man alsdann die Flamme durch ein vorgehaltenes Porcellanstück, so erscheint die Grünfärbung wieder und verschwindet, wenn das Porcellan warm geworden ist. Man kann die Färbung dauernd machen, wenn man an das Ende der Glasröhre eine Uförmig gebogene Röhre befestigt und diese in Quecksilber taucht, das fast bis an die Mündung reicht; zündet man dann das Gas an, so wird durch das Quecksilber die Röhre abgekühlt und das Gas brennt andauernd in Form eines innen grünen und äusserlich blauen Kegels. Dieselben Erscheinungen erhält man, wenn man den Phosphor in den Wasserstoffentwicklungsapparat selbst bringt; er geht hierbei, wie es scheint, als Phosphorwasserstoff fort, wenn seine Menge nur 5 — 6 Milligrm. beträgt und sich die Temperatur der Flüssigkeit nicht zu hoch steigert. In der That bemerkt man keine Verringerung der Intensität der Färbung, wenn man das Gas über eine lange Schicht geschmolzenes Aetzkali und wasserfreien Kalk, dann durch eine Reihe von Röhren gehen lässt, die auf 100° erhitzt sind und sehr feine Zinkgranalien enthalten.

Ein Apparat, der in der Stunde ungefähr 10 Liter Gas lieferte, gab mit 1 Milligrm. Phosphor 15 Liter Gas, welches die grüne Färbung sehr deutlich erkennen liess.

Wenn der Phosphor zertheilt ist, wie in den Zündhölzchen, so ist die Färbung etwas intensiver, aber weniger andauernd.

Mit der Masse von einem Zündhölzchen, welche 0,01 Grm. wog, erhielt der Verf. die Färbung sehr deutlich, zugleich auf dem Porcellan einen röthlich gelben Beschlag, der entweder sehr fein zertheilter Phosphor oder fester Phosphorwasserstoff zu sein scheint. Die Phosphorescenz konnte im Dunkeln am Röhrenende so wie nach dem vorsichtigen Eintretenlassen einiger Luftblasen in die Flasche

beobachtet werden (dieser Versuch ist nicht immer ohne Gefahr); ferner zeigten sich weisse Dämpfe des über Wasser aufgefangenen Gases in Berührung mit der Luft, endlich eine Reihe kleiner Detonationen des Gases beim Austreten desselben aus einer ausgezogenen Röhre. Die Färbung war nach $1^1/_2$ Stunde noch sehr deutlich. Die phosphorige und unterphosphorige Säure werden im Entstehungsmomente ebenfalls reducirt und zeigen die beim Phosphor beobachteten Erscheinungen.

Das Erkennungszeichen, welches die Flamme darbietet, ist ebenso empfindlich wie der Arsenspiegel im Marsh'schen Apparat und ist von längerer Dauer als dieser. Die Grünfärbung ist nicht zu verwechseln mit der durch Kupfer, Borsäure und Chlorwasserstoffsäure hervorgebrachten; Arsenik und Antimon in etwas grösserer Menge ertheilen der Flamme eine weisse Färbung und schwächen ihre Intensität.

Der Geruch des mittelst Eisen dargestellten Wasserstoffs rührt nur von Phosphorwasserstoff her. Der aus arsen- und antimonfreiem Eisen entwickelte Wasserstoff brennt grün. Lässt man das Gas aber über Bimsstein streichen, welcher mit salpetersaurem Silberoxyd getränkt ist, so verschwindet sein knoblauchartiger Geruch und nimmt einen schwachen Geruch nach Kohlenwasserstoffgas an, es verbrennt dann mit kaum sichtbarer blauer Flamme, ohne Spur von grün und russt schwach an der Spitze. Im Silbersalz konnte phosphorsaures Silberoxyd nachgewiesen werden. Es gelang auf diese Weise, den Phosphor in den verschiedensten Eisensorten, von Gusseisen bis zu Claviердraht, nachzuweisen. Wesentlich bei diesem Versuche ist, das Gas durch geschmolzenes Aetzkali von seinem Schwefelwasserstoff zu befreien, da dieser leicht durch seine blaue Flamme die des Phosphors beeinträchtigen kann.

8) *Ueber das Verhalten der Jodstärke zu verschiedenen Salzen*

giebt F. Pisani (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 24.) p. 1118) folgende Notiz:

Die Jodstärke wird durch die Lösung mancher Salze entfärbt. So verliert sie z. B. augenblicklich ihre Farbe mit Silbersalzen; Blei- und Kupfersalze sind ohne Wirkung auf die Farbe. Wie das Silber, verhalten sich die Salze folgender Metalle: Quecksilber, Zinn (Zinnoxydulsalze), Antimon (Chlorür), Arsenik (arsenige Säure und Chlorür $AsCl_3$), Gold (Chlorid), Eisen (Eisenoxydulsalze) und Mangan (Oxydulsalze).

Mittelst Jodstärke kann man augenblicklich ein Quecksilberoxydulsalz vom Oxydsalz unterscheiden. Erstere entfärben dieselbe, während gleichzeitig gelbes Jodquecksilber niederfällt; die Oxydsalze entfärben die Jodstärke zwar auch, es entsteht dabei aber kein Niederschlag.

Zinnoxydulsalze entfärben die Jodstärke, Zinnoxydsalze entfärben sie nicht. Arsenige Säure und Arsenchlorür entfärben, Arsensäure aber nicht.

Oxydirt man die Metalle, welche entfärben, mit Salpetersäure zu ihren höchsten Oxyden, so behalten nur Silber und Quecksilber die entfärbende Kraft vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Jod. Vauquelin hat beobachtet, dass sich beim Zerreiben von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Jod Quecksilberjodür und wahrscheinlich auch jodsaures Quecksilberoxyd bildet. Wirft man einen Krystall von Jod in eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so umgiebt sich derselbe auf seiner Oberfläche mit rothem Jodquecksilber und gleichzeitig entsteht jodsaures Salz in Form eines leichten, weissen Pulvers. Eben so verhält sich salpetersaures Silberoxyd; wird dieses mit Jod zusammengebracht, so umgiebt sich dasselbe mit goldgelbem Jodsilber, dessen Menge sich nach und nach vergrössert.

Deville zeigte kürzlich (dies. Journ. LXIX, pag. 379), dass vermöge der grossen Verwandtschaft des Jods zum Silber durch Jodwasserstoffsäure selbst das Chlorsilber

rsetzt wird. Der Verf. fand aber, dass sogar beim Zummenbringen von Jodstärke und Chlorsilber sich Jodber bildet, während die blaue Farbe verschwindet und s Chlor sich in der abfiltrirten Flüssigkeit findet.

Jodstärke ist bei Abwesenheit von Quecksilber das ıpfindlichste Reagens auf Silber. 100 C. C. einer Flüs-;keit, welche 0,0001 Silber enthält, entfärbten $^1/_2$ C. C. gebrachte Jodstärke augenblicklich, während dieselbe :nge sehr deutlich 100 C. C. reines Wasser färbt. In ıer concentrirten Flüssigkeit kann man noch $^2/_{100}$ Milligrm. ber auf diese Weise erkennen.

Mit der Jodstärke kann man augenblicklich die An-senheit von Silber im käuflichen Blei ermitteln, wenn ın dieses in Salpetersäure löst und nach dem Erkalten r Flüssigkeit ein wenig Jodstärke zusetzt. Nur muss vor die überschüssige Säure durch kohlensauren Kalk sättigt werden, damit sie nicht auf das Jod wirken nn. Eine gleiche Menge salpetersaures Bleioxyd, das :i von Jodsilber ist, nimmt eine deutliche Färbung durch ısatz einiger Tropfen des Reagens an.

Zu diesen Versuchen wurde lösliche Jodstärke, nach uesneville's Methode dargestellt, angewendet.

---

9) *Ueber den Ammoniakverlust des peruanischen Guano*

ıt A. Bobierre (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 16.) p. 757) lgende Versuche gemacht:

Um das Entweichen von Ammoniak aus dem Guano . vermeiden, hat man denselben mit verschiedenen Subanzen gemischt, von welchen Kochsalz, Gyps und gepulrte Holzkohle die besten Resultate lieferten. In England währte sich eine Mischung mit $^1/_5$ vegetabilischer Kohle ch Einigen so vollkommen, dass die Ernte des zweiten hres der des ersten Jahres fast gleich war. Zu gleichem vecke wendet man auch das Beinschwarz an und endlich t man gefunden, dass die Erde selbst, in Berührung mit m Guano, die Verflüchtigung seiner Ammoniaksalze rringert.

Der Verf. hat nun die geeigneten Mischungsverhältnisse für Beinschwarz zu finden Versuche angestellt mit einem peruanischen Guano, der 0,163 Grm. Stickstoff enthielt.

1) 30 Liter getrocknete Luft liess man bei 50° während 1 Stunde über 3 Grm. feuchten Guano streichen. Dieser befand sich in einer durch ein Wasserbad erhitzten Röhre, die in eine Flasche mündete, welche 10 C. C. nach Peligot titrirte Schwefelsäure enthielt. Die Luft hatte 0,00437 Grm. Stickstoff aufgenommen, von 1 Grm. Guano also 0,00145 Grm.

2) 3 Grm. desselben Guano wurden mit 1 Grm. feinem Beinschwarz gemengt, das 0,095 Grm. Stickstoff enthielt. Ueber das Gemenge liess man wie im ersten Versuch bei 50° dieselbe Menge Luft streichen. Die titrirte Flüssigkeit hatte kein Ammoniak aufgenommen.

3) Derselbe Guano wurde an freier Luft und in einem schwach erwärmten Gefässe unter Umrühren mit einem Glasstabe getrocknet. Er enthielt nur noch 0,1503 Grm. Stickstoff, hatte also 0,0127 Grm. verloren.

4) Es wurde dieselbe Quantität Guano mit $^1/_2$ p. C. Beinschwarz gemengt und darauf wie in 3) getrocknet. Der Verlust an Ammoniak war 0,0009 Grm., also fast unmerklich.

5) Man liess während 6 Tage einen lebhaften Luftzug über 2 Schalen streichen, von denen die eine gewöhnlichen Guano, die andere einen mit $^1/_3$ Beinschwarz (in welchem 0,095 Grm. Stickstoff waren) gemischten Guano enthielt. Die Schalen wurden so oft als möglich an das Sonnenlicht gestellt. Der mit Beinschwarz gemengte Guano hatte $^2/_{1000}$ Stickstoff verloren, der reine Guano 2 p. C., sein Gehalt war von 0,164 auf 0,142 Grm. gesunken.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass der peruanische Guano beim Trocknen Ammoniak verliert, seine Analyse also nur dann richtige Resultate giebt, wenn man an den Trockenapparat ein zur Bestimmung des Ammoniaks geeignetes Gefäss anfügt oder wenn man denselben mit Knochenkohle vor dem Trocknen mengt, und dass endlich ein solches Gemenge in der Agrikultur vortheilhaft anzuwenden ist.

LV.

ɛber die Bestimmung der Phosphorsäure mittelst der Oxyde des Urans.

Von

R. Arendt und Dr. **W. Knop.**

ı. d. chem. Centralblatt 1857. No. 12. von d. Verf. mitgetheilt.)

Wir legen hiermit den Chemikern eine weitere Aus-eitung der Phosphorsäurebestimmung vor, über welche dies. Journ. Bd. LXIX, 401 u. f. die ersten Berichte er-ttet wurden.

Gegenwärtig, wo wir bereits einige Erfahrungen über ɜtimmung der Phosphorsäure durch die Oxyde des Urans ɜammelt haben, glauben wir, dass diese Methode in Zu-ıft nicht ganz unwesentliche Dienste leisten wird. Sie l die so gute Methode der Bestimmung der Phosphor-ıre durch phosphorsaure Ammoniaktalkerde keineswegs :drängen, sie ist ihr vielmehr gegenüber zu stellen, lem durch dieses letztere Doppelsalz jene Säure aus ımoniakalischen Flüssigkeiten, durch die Uranoxyde aber s sauren Lösungen ausgefällt werden kann. Dabei sind r nun allerdings der Ansicht, dass der Umfang einer ɛthode, die eine Bestimmung der Phosphorsäure in saurer sung gestattet, grösser ist, als der der Bestimmung der-lben Säure auf die gewöhnliche Art. Thatsächlich haben r bis jetzt die Genauigkeit der Bestimmung durch die :yde des Urans geprüft bei Gegenwart von Kali, Natron, ryt, Kalk, Talkerde, Eisen, Thonerde, und dadurch die berzeugung gewonnen, dass sie noch auf eine grössere ızahl von Basen der Formel MO sich ausdehnen lässt.

Bei Gegenwart der Basen von der Formel M_2O_3 da-gen können wir diese Art, die Phosphorsäure zu be-mmen, noch nicht als eine wahre quantitative Methode nstellen, wiewohl wir auch bei diesen zu Approximationen kommen sind, die nicht ganz verwerflich erscheinen, wie ɜiter unten bei der Thonerde gezeigt werden soll.

Indessen haben wir auch das Mittel gefunden, einige dieser Oxyde, und darunter gerade dasjenige, von dem man die Phosphorsäure am häufigsten zu trennen hat, nämlich das Eisenoxyd, auf die Oxydationsstufe der Oxydule von der Formel MO nach einer der ganzen Methode entsprechenden Art und Weise zurückzuführen und am offenen Luftzutritte auf dieser Stufe beliebig lange zu erhalten. Es geschieht dieses durch Uranchlorür, für welches wir eine neue und einfache Darstellung in No. 11. des chemischen Centralblatts, 1857. angegeben haben. Unsere Methode ist deshalb auch zur Scheidung der Phosphorsäure von Eisen anwendbar, nur wird hier die Bedingung gestellt, dass man das Eisen vor Anwendung des essigsauren Uranoxyds durch Uranchlorür in sehr stark saurer Lösung zu Oxydul reducirt habe.

1) *Bestimmung der Phosphorsäure bei Gegenwart von Kali, Natron, Talkerde, Kalkerde und Baryt.* Bezüglich dieser Bestimmung haben wir den früher gemachten Mittheilungen nur Wenig hinzuzufügen.

Man bewerkstelligt am besten von vorn herein die Lösung mittelst Essigsäure; ist dieses nicht möglich, und hat man einmal die phosphorsauren Basen in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst, so versetzt oder fällt man sie durch Ammoniak, bis ein nicht sehr empfindliches Lackmuspapier stark gebläut wird, und löst nun in Essigsäure. Sind jene starken Mineralsäuren zugegen, so soll auch eine nicht geringe Menge essigsaures Ammoniak neben der freien Essigsäure vorhanden sein. Man fügt nun die Lösung von kohlensaurem Uranoxydammoniak in Essigsäure dazu und erhitzt bis zum Kochen, wodurch die Phosphorsäure als gelbes phosphorsaures Uranoxydammoniak ausgeschieden wird.

Einige weitere Bemerkungen hierzu, die wir noch zu machen haben, betreffen nur die mechanische Behandlung des Niederschlages.

Der Niederschlag gehört nämlich zwar nicht zu denen, die die Filterporen verstopfen, er legt sich aber schleimig und dicht an das Filter an. Um ihn auswaschen zu

können, haben wir zwei verschiedene Wege befolgt, die beide zum Ziele führen.

Der eine ist der von H. Rose zur Behandlung des schwefelsauren Baryts (s. Handb. d. analyt. Chemie. 1851. S. 453) empfohlene. Man lässt den Niederschlag nämlich vollständig sich absetzen, decantirt die klare Flüssigkeit so weit als möglich vom Niederschlage auf das Filter, kocht dann den Niederschlag von Neuem mit Wasser, lässt wieder absetzen und decantirt nochmals bis auf den Niederschlag; erst wenn dieser im Becherglase durch Decantiren gewaschen und alles Waschwasser durch das Filter abgelaufen ist, bringt man ihn auf das Filter. Hierbei hat man ihn dann überhaupt nur noch wenig auf dem Filter selbst zu waschen. Das Absetzen geschieht das erste Mal langsam, das zweite, dritte, vierte Mal sehr schnell.

Wenn man die Cohärenz des Niederschlages durch Zusatz eines Körpers aufhebt, der sich in Wasser wie ein Fett verhält, so setzt er sich gleich von vorn herein schnell ab und lässt sich auch leichter auswaschen. Man kann zu diesem Zwecke nicht wohl Fette, Oele und Harzlösungen anwenden, weil sie beim Glühen des Niederschlages das Uranoxyd, vielleicht auch die Phosphorsäure, reduciren. Wir wählten deshalb einen Körper solcher Natur, dass er schon beim Trocknen des Niederschlages vollständig entweichen musste, das *Chloroform*.

Will man dieses anwenden, so lässt man die Flüssigkeit, nachdem der gelbe Niederschlag darin durch Kochen erzeugt ist, eine kurze Zeit abkühlen und fügt dann 2—3 Tropfen Chloroform dazu. Kann man diese nicht durch Schütteln in dem Niederschlage aufs Feinste vertheilen, so muss es durch ein- bis zweimaliges Aufkochen geschehen. Setzt man die Flüssigkeit nachher bei Seite, so trennt sich der Niederschlag, noch bevor die Flüssigkeit völlig erkaltet ist, ganz scharf von derselben ab und liegt fest am Boden, während die Flüssigkeit selbst vollständig geklärt erscheint. Man kann indessen, wenn man Chloroform angewandt hat, gleich die noch heisse Flüssigkeit auf das Filter giessen, wenn man dieses sehr gross nimmt

und mittelst einer Federfahne den Niederschlag d aufrührt.

Es ist gut, beim nachherigen Glühen des Nie schlages den Inhalt des Filters vom Filter selbst al lösen und das Filter erst für sich zu verbrennen. Je falls darf, wenn man mit Salpetersäure befeuchtet, k Spur von Kohle mehr in der Masse vorhanden sein. I kann dieses Glühen recht gut im offenen Platinschälc ausführen, da der Niederschlag nicht schnell Feuchtig anzieht.

Es sei hier noch besonders bemerkt, dass man u keiner Bedingung einen geglühten Niederschlag nochr unmittelbar lösen und fällen darf. Die Pyrophosphors verhält sich nicht wie die gewöhnliche. Ist durch irg ein Versehen eine nochmalige Erzeugung des Nie schlages nothwendig, so muss man den geglühten Nie schlag vor dem Lösen in Salpetersäure mit einem gro Ueberschusse von kohlensaurem Kalinatron schmelzen, die Pyrophosphorsäure zuverlässig wieder in gewöhnl zurückzuführen.

2) *Trennung der Phosphorsäure vom Eisen.* Wie scho No. 51 des chem. Centralblatts von 1856 erwähnt, sc die Trennung der Phosphorsäure von Eisen mittelst U oxyd besondere Schwierigkeiten darzubieten. Neutra man die salzsaure Flüssigkeit, aus welcher die Phosp säure abgeschieden werden soll, mit Ammoniak, fügt E säure und dann essigsaures Uranoxyd hinzu, so nii wenn man bis zum Sieden erhitzt, der flockige Nie schlag, der sich anfangs gebildet hatte, eine pulverför Beschaffenheit an. Wir erkannten bald, dass derselbe eisenhaltiges phosphorsaures Uranoxyd war. Die M des darin enthaltenen Eisens ist sehr gering und sch kend; sie hängt, wie weiter unten gezeigt werden davon ab, wie lange man das Sieden fortsetzt. Bei ersten Bestimmungen der Phosphorsäure in eisenhalt Flüssigkeiten war dieses meistens übersehen und der ringe Fehler des Resultates nicht weiter beachtet wo Spätere Analysen ergaben, dass der Eisengehalt, man, wie angegeben, verfährt, etwa 0,5 p. C. oder wer

eträgt. Ein solcher Niederschlag wurde mit eisenfreiem yankalium und kohlensaurem Natron aufgeschlossen, das ranoxydul abfiltrirt, in Salpetersäure gelöst, durch Amoniak gefällt und als Oxydoxydul gewogen. Im Filtrate urde dann das Eisen und die Phosphorsäure auf gewöhnhe Art bestimmt. Die erhaltenen Zahlen sind folgende:

U_2O_3	78,80
Fe_2O_3	0,46
PO_5	20,65
	99,91

Ist nun auch die Eisenmenge äusserst klein, so konnten r doch, sollte die Methode an Schärfe anderen nicht chstehen, dieselbe für Eisen nicht empfehlen, und es r daher unsere Aufgabe, die Bedingungen ausfindig zu chen, unter welchen ein reiner Niederschlag zu erlen sei.

Vielfach abgeänderte Versuche, die zunächt mit Uranlorür angestellt wurden, gaben folgende Resultate.

Setzt man zu einer salzsauren Lösung, welche Eisen d Phosphorsäure enthält, Uranchlorürlösung, so bleibt, nn die Flüssigkeit sauer genug ist, Alles klar; erhitzt an jedoch zum Sieden und verdünnt mit einer grossen enge heissen Wassers, so scheidet sich ein flockiger, äulich-grüner Niederschlag von phosphorsaurem Uranydul aus. Es ist dieses Salz, wie bereits bekannt, in *rdünnter* Salzsäure fast unlöslich, und in der That gelingt , wenn man *genug* Wasser zusetzt, auf diese Weise alle hosphorsäure auszufällen. Es giebt für jedes Quantum eie Säure ein Quantum Wasser, welches die Wirkung rselben völlig paralysirt. Der Niederschlag selbst inessen hat keine constante Zusammensetzung. Dazu mmt noch, dass beim Kochen leicht schwarzes Uranxydul mit niederfällt, was allerdings durch vorher zugeigte sehr grosse Mengen von Salmiak verhütet werden nn. Der Niederschlag enthält je nach Umständen 2—3 eq. Uranoxydul auf 1 Aeq. Phosphorsäure, oder derselbe heint vielmehr ein wechselndes Gemenge verschiedener hosphorsaurer Oxydulsalze zu sein; eine Formel, wenn lese nicht äusserst gezwungen erscheinen sollte, liess

sich aus den Analysen fast nie ableiten. Löst man d
Niederschlag jedoch in Salpetersäure, fügt, um stets
zu sein, dass keine Phosphorsäure im Ueberschuss
handen ist, Uranoxydlösung hinzu, fällt mit Ammonia
löst in Essigsäure, so bekommt man in allen den F
wo man die salzsaure Lösung mit der genügenden M
Wasser versetzt hatte, einen Niederschlag, welcher
der angewandten Menge Phosphorsäure entspricht. F
sächlich scheint die Gegenwart von grösseren Menge
miak dazu beizutragen, genaue Resultate zu erziele
es, dass der ammoniakhaltige Oxydulniederschlag, w
dadurch entsteht, unlöslicher ist, oder dass überhau
Salmiak die an und für sich schon sehr geringe L
keit desselben noch vermindert.

Dies wäre sonach ein Weg, um in dem in
stehenden Falle eine Trennung der Phosphorsäure
wirken, doch wollen wir denselben durchaus nicl
pfehlen. Denn wenn auch die Resultate, sobald m
genügender Vorsicht arbeitete, stets sehr befriedigen
fielen, so verkennen wir doch keineswegs, dass die M
ihre Mängel besitzt. Zunächst würde sie nur da an
bar sein, wo eben nur die Phosphorsäure bestimmt w
soll. Man erhält unverhältnissmässig grosse Mengen
sigkeit und die Bestimmung der übrigen Bestand
würde dadurch umständlich gemacht. Ferner ist daz
ziemliche Sorgfalt und eine genaue Kenntniss aller
vorkommenden Erscheinungen unbedingt erforderlich,
man nicht wesentliche Verluste haben will. Es wird
leicht gelingen, gleich beim ersten Mal ein exact
sultat zu erzielen. Aus diesen Gründen beschränk
uns auf das Mitgetheilte und unterlassen es, Zahlenan
hinzuzufügen. Wir glaubten jedoch, diese Versuche
ganz unerwähnt lassen zu dürfen, wenn auch nur, u
deren die Mühe zu ersparen, denselben Weg zu be

Alles, was hier bezüglich des Eisens gesagt is
auch bei Gegenwart von Thonerde, und es lässt sich
in die wenigen Worte zusammenfassen, dass das Ur
U_2O_3 den Basen von der Formel M_2O_3 chemisch z
lich ist, als dass man eine viel bedeutendere Affinit

Phosphorsäure bei ihm voraussetzen dürfte, dass dagegen, wenn das Eisen als Oxydul in der Flüssigkeit vorhanden ist, *keine Spur* davon in den Uranniederschlag übergeht. Es schwebte uns diese Möglichkeit bereits von allem Anfange vor, und wir versuchten es zuerst, eine Reduction des Eisens durch bekannte Mittel zu erzielen. Schweflige Säure musste verworfen werden, denn sie wirkt selbst auf den Niederschlag ein; eben so konnte Schwefelwasserstoff nicht genügen. Endlich versuchten wir durch Anwendung von Uranchlorür selbst die Reduction zu bewirken, und der Erfolg davon war ein durchaus befriedigender. Das Eisenoxyd wird durch Zusatz einer Uranchlorürlösung sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur und schnell beim Erwärmen in Oxydul verwandelt, und ist vor Oxydation völlig geschützt, so lange noch eine Spur Uranoxydul in der Flüssigkeit ist. Fällt man eine solche Lösung mit Ammoniak, so löst sich (natürlich bei Abwesenheit von Phosphorsäure) Alles klar in Essigsäure, und jedes inzwischen gebildete Theilchen Eisenoxyd wird nachher wieder völlig reducirt.

Dies sind die Grundlagen, auf denen wir nun wiederholte Bestimmungen ausführten.

Von einer titrirten Lösung von phosphorsaurem Natron, welche in 6 C. C. genau 0,070 Phosphorsäure enthielt, wurde jenes oben genannte Volumen pipettirt, mit der 2—8fachen Menge Eisen versetzt, und in gleich zu beschreibender Weise behandelt.

Bei 5 Bestimmungen wurde erhalten:

$2(U_2O_3)$, PO_5	0,348	0,348	0,354	0,352	0,347
PO_5	0,0698	0,0698	0,0708	0,0704	0,0694

Mittel: $PO_5 = 0{,}070$.

Eine grössere Menge Niederschlag wurde bereitet, ausgewaschen, bis eine herausgenommene Probe, in kochender Salpetersäure gelöst*), in der erkalteten Lösung

*) Man reagire nie mit Rhodan in einer warmen und nicht sehr verdünnte Salpetersäure haltenden Flüssigkeit, denn diese bringt solchenfalls eine ähnliche (vorübergehende) Färbung wie Eisen hervor, was leicht zu Täuschungen Veranlassung geben kann.

mit Rhodankalium keine Eisenreaction zeigte, darauf getrocknet und in bekannter Weise analysirt.

1,043 Grm. Niederschlag gab:

U_3O_4	0,818 = U_2O_3	0,8334 =	2 At.
$2MgO,PO_5$	0,326 = PO_5	0,2087 =	1 At.
		1,0421	

Hiermit ist also bewiesen, dass auch bei Gegenwart von Eisen in essigsaurer Lösung derselbe Niederschlag erhalten wird, welcher stets bei unserer Methode resultirt. Er enthält auf 2 Aeq. Uranoxyd 1 Aeq. Phosphorsäure = $^1/_5$ des ganzen Niederschlages.

Was nun die *Methode* selbst anbelangt, *um bei Gegenwart von Eisen die Phosphorsäure quantitativ zu bestimmen*, so ist sie folgende:

Die dazu nöthigen Flüssigkeiten sind:

a) Eine Uranchlorürlösung (völlig frei von Schwefelwasserstoff), welche nach der in No. 12 d. chem. Centralblatts, 1857 beschriebenen Weise bereitet ist.

b) Eine Lösung von essigsaurem Uranoxydul, erhalten durch Fällung des Chlorürs mit Ammoniak und Wiederauflösen in Essigsäure, am besten in der Wärme.

c) Eine Lösung von essigsaurem Uranoxyd.

Man löst die zu untersuchende Substanz in Salzsäure zu einem möglichst kleinen Volumen (höchstens 50 C. C.), fügt zur klaren Flüssigkeit die Lösung a, bis die Farbe einen deutlichen Stich ins Grüne zeigt und 1 Tropfen Rhodankalium darin keine Röthung mehr hervorbringt. Darauf fällt man mit Ammoniak, bis alle freie Salzsäure neutralisirt ist. Das Erscheinen eines Niederschlages ist kein Zeichen, dass dieser Punkt erreicht ist; denn schon in mässig saurer Flüssigkeit beginnt das phosphorsaure Uransalz sich auszuscheiden. Es ist stets rathsam, durch ein in die Flüssigkeit geworfenes sehr kleines Stück rothes Lakmuspapier sich von der völligen Sättigung der Säure zu überzeugen. Nun fügt man Lösung c. und freie Essigsäure und, falls man nicht sicher sein sollte, dass noch Uranoxydul in der Flüssigkeit enthalten ist, auch noch einige Tropfen von b. hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Ganze muss deutlich grünlich erscheinen und darf keine

hmutzige Färbung besitzen, veranlasst durch nicht völlig eder gelöstes Uranoxydul. Hierauf lässt man *vollständig* setzen und decantirt dann erst durchs Filter. Den Nierschlag, von dem man so wenig als irgend möglich auf sselbe bringt, übergiesst man mit Wasser, fügt ein wenig lmiak hinzu und kocht auf. Jetzt erfolgt das Absetzen wenigen Minuten, und wenn man dieselbe Operation ch ein Mal wiederholt, so ist der Niederschlag schon ıt ausgewaschen. Durch dieses Verfahren erleichtert man :h die Arbeit bedeutend, indem andernfalls das schwierige ltriren und langwierige Auswaschen des Niederschlages ıe üble Beigabe für die Methode sein würde. Man ›cknet und verfährt übrigens, wie bereits früher angeben.

Will man nun im Filtrate das Eisen etc. bestimmen, muss das Uran entfernt werden. Man oxydirt in einer ›rcellanschale mit Salpetersäure und neutralisirt vorchtig mit Ammoniak. Ein sehr geringer Ueberschuss von ist nicht schädlich; man kocht, bis die Flüssigkeit hwach sauer reagirt, wo dann alles Eisen als basisch sigsaures Salz sich ausscheidet. Ein Rückhalt von Uran ; ihm durch Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak der Kälte zu entziehen. Im Filtrate fällt man das Uran ırch Ammoniak.

Im Verlaufe der Versuche, um die Phosphorsäure von ›r Thonerde zu trennen, fanden wir, dass es in der That ıch gelingen kann, durch blosses Kochen mit essigsaurem ranoxyd eine Trennung derselben vom Eisen und der honerde zu bewirken. Was das Eisen anbetrifft, so ist :hon oben erwähnt, dass ein Niederschlag von phosphorıurem Eisenoxyd in essigsaurer Lösung, wenn man mit ssigsaurem Uranoxyd zum Sieden erhitzt, pulverig wird. in grosser Theil des Eisens ist jetzt durch Uran verringt, die Flüssigkeit ist von gelöstem essigsauren Eisen lutroth geworden. Kocht man nun aber länger, so verandelt sich der pulverförmige Niederschlag in den beannten schleimigen und auf diese Weise ist es möglich,

auch die letzte Spur von Eisen zu entfernen. Ein viertelstündiges Kochen wird in den meisten Fällen genügen. (Quantitative Bestimmungen sind nicht ausgeführt; sie schienen überflüssig, da eine qualitative Probe den Niederschlag als eisenfrei zeigte und die Zusammensetzung desselben von uns so vielfach untersucht ist, dass wohl kein Zweifel mehr obwalten kann.) Ist man nicht gerade im Besitze einer Uranchlorürlösung, so wäre auch diese Trennungsweise zu empfehlen.

Was die Thonerde anbelangt, so zeigt die in No. 49 des chem. Centralbl., 1856, aufgeführte Analyse, dass auch hier unter denselben Bedingungen, wie sie so eben beim Eisen beschrieben wurden, eine quantitative Trennung der Phosphorsäure von derselben möglich ist, unsere fortgesetzten Arbeiten aber haben uns belehrt, dass diese Trennung nur dann ein brauchbares Resultat liefert, wenn man einen sehr bedeutenden Ueberschuss von essigsaurem Uranoxyd anwendet. Durch diese grossen Mengen von Uranoxyd, die man zufügen muss, entstehen andere Unbequemlichkeiten, so dass wir im Ganzen diese Art der Trennung nicht als eine gelungene ansehen können. Die Thonerde hält die Phosphorsäure hartnäckig fest, und in einigen Fällen, wo wenig Uran zugesetzt worden war, ging das Ganze in eine schleimig-trübe Flüssigkeit über, welche schwer, aber so wie sie war, durchs Filter lief und auf demselben fast nichts zurückliess.

3) *Verhalten des Uranchlorürs zur Phosphorsäure bei Gegenwart von Thonerde.* Wie bereits angegeben, ist die Thonerde von allen oben aufgezählten Basen die einzige, bei der eine exacte Trennung der Phosphorsäure nicht erreicht werden konnte. Offenbar ist die Affinität derselben zur Phosphorsäure nicht viel geringer, als die des Uranoxyds. Die Affinität der Phosphorsäure zum Uranoxydul ist jedenfalls wieder geringer, als die zum Uranoxyd. Das phosphorsaure Oxydul giebt nämlich bei Behandlung mit Kali die Phosphorsäure viel leichter und vollständiger ab, als das Oxyd, und beim Glühen sehr dünner Schichten geht es in Oxydsalz über. In Salzsäure aber ist das phosphorsaure Uranoxydul schwerer löslich, als phosphorsaures

Uranoxyd, und dieses wieder schwerer löslich, als phosphorsaure Thonerde. Es beruht dieses auf der schwachen Affinität des Uranoxyduls zur Salzsäure, oder richtiger darauf, dass ein Uranoxydulsalz bei Behandlung mit wässriger Salzsäure, namentlich beim Kochen, viel leichter freies Uranoxydul und freie Salzsäure, als Uranchlorür bilden würde, da ja Uranchlorür in verdünnter Lösung in Salzsäure und Uranoxydul zerfällt. Eine Möglichkeit, die Phosphorsäure von der Thonerde zu trennen, war daher noch aus diesem Verhalten denkbar. Da es nun wohl selten vorkommen dürfte, dass man die Thonerde allein, ohne Eisen, von der Phosphorsäure zu trennen hätte, so verfuhren wir wie folgt.

Eisenoxyd und Alaun wurden in concentrirter Salzsäure gelöst und mit 6 C. C. einer Lösung von phosphorsaurem Natron versetzt, welche in diesem Volum 0,070 Phosphorsäure enthielt. Man fügt einen Ueberschuss von Uranchlorür und eine reichliche Menge Salmiak hinzu und dampft in der Porcellanschale ein, bis die Salzmasse nur noch feucht ist und das Verdunsten durch die sich bildenden Salmiakkrusten erschwert wird.

Man fügt nun zu der noch stark salzsauren Flüssigkeit kochendes Wasser, filtrirt und wäscht aus. Nach dem Auswaschen nimmt man den Niederschlag vom Filter, spült dieses so gut als möglich ab, presst das Filterpapier aus und verbrennt es mit etwas Salpeter und kohlensaurem Natron, löst die Asche mittelst Salpetersäure und fügt die Lösung zu dem vom Filter vorher abgenommenen Niederschlage, oxydirt diesen durch Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure und chlorsaurem Kali, unf fällt mit Ammoniak im Ueberschusse. Hierauf fügt man Essigsäure und einige Tropfen essigsaurer Uranoxydlösung dazu, kocht und verfährt, wie wenn man überhaupt mit essigsaurem Uranoxyd bestimmen wollte.

Bei dieser Behandlung wird in Folge der Unlöslichkeit in Salzsäure das phosphorsaure Uranoxydul ausgeschieden, während die Thonerde und das Eisenoxydul als Chlorverbindung in Lösung bleiben. Bestimmungen, welche mit Quantitäten Alaun von 4 — 10 Grm. und Eisen von

0,3 — 0,7 Grm. und einer Lösung von phosphorsaurem Natron ausgeführt wurden, die in 6 C. C. den unter A. angebenen Titre hatte, der auf gewöhnliche Weise mittelst Chlormagnesium-Ammoniak bestimmt war, gaben:

	A.	I.	II.	III.
Statt	0,070	Phosphorsäure:	0,065	0,63	0,068

Im Ganzen betrug also der Fehler constant ein Minus im Werthe von 2—7 Milligrm.

Dieser Fehler ist offenbar für eine analytische Methode zu gross, allein es geht aus diesen Versuchen hervor, dass es die Mühe lohnen wird, noch weiter darüber nachzudenken, wie man zum Ziele gelangen könnte. Die Ursache des Fehlers zu erkennen, ist nicht schwer: offenbar ist es die Menge Uranoxyd, welche durch Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul aus dem salzsauren Uranoxydule gebildet wird, die mit der Phosphorsäure ein so constantes Salz bildet, dass es durch salzsaures Uranoxydul nicht zersetzt wird. Das phosphorsaure Uranoxyd ist aber in Salzsäure wenn auch schwer, immerhin löslich.

Versuche, durch Zink oder Kupfer in der eingedampften Flüssigkeit dieses Uranoxyd wieder zu Oxydul zu reduciren, haben, wie sich erwarten liess, kein gutes Resultat gegeben, denn durch das Hinzubringen von noch mehr Körpern zu denen, die man trennen will, kann die Arbeit natürlich nur erschwert werden.

Wir müssen daher hier am Schlusse ausdrücklich hervorheben, dass für diejenigen Metalle, deren Oxyde sich von der Oxydationsstufe M_2O_3 durch Uranchlorür auf die niedere Stufe von der Formel MO nicht bringen lassen, unsere Methoden, so weit wir sie bis jetzt ausgearbeitet haben, theils zu umständlich, theils nicht genau genug ausfallen würden, falls man sie praktisch anwenden wollte.

Da nun aber die Bestimmung der Phosphorsäure durch phosphorsaure Ammoniaktalkerde nur dann direct angewendet werden kann, wenn nur Alkalien zugegen, die Erden aber alle ausgeschlossen sind, so glauben wir, dass die hiermit abgehandelte Methode eine noch vorhandene *Lücke* in der analytischen Chemie ausfüllen wird.

Sie ist der ihr ähnlichen Bestimmung der Phosphorsäure durch Eisenoxyd jedenfalls vorzuziehen. Später wollen wir einen Gang der Aschenanalyse beschreiben, auf deren Ausführung unsere Methode von vorn herein berechnet war, und dadurch darlegen, dass sie wesentliche Erleichterungen dabei schafft.

Möckern, im März 1857.

LVI.

Ueber das Vorkommen von Tantalsäure im Columbite von Bodenmais.

Von

R. Hermann.

Herr F. Oesten hat meine Angaben über den Tantalsäure-Gehalt des Columbits von Bodenmais geprüft und keine Tantalsäure finden können. Der Grund dieses Misslingens liegt klar vor Augen; denn die von Oesten geprüfte Säure hatte ein spec. Gewicht von nur 5,38, während die Säure, die zu meinen Versuchen diente, ein spec. Gew. von 5,71 hatte. Ich muss daher rathen, zu Versuchen über den Tantalsäure-Gehalt des Columbits von Bodenmais Krystalle mit höherem spec. Gewicht, und nicht solche mit dem niedrigsten spec. Gewicht zu wählen.

Dass übrigens der von mir untersuchte Columbit von Bodenmais Tantalsäure enthielt, geht aus den angegebenen Reactionen der abgeschiedenen Säure deutlich hervor. Ich habe den Versuch ihrer Abscheidung nicht blos ein Mal, sondern mehr als zwanzig Mal mit gleichem Erfolge angestellt und nach und nach über 100 Gran reiner Tantalsäure gesammelt. Eben so musste der von H. Rose benutzte Columbit von Bodenmais Tantalsäure enthalten haben, denn dies geht aus dem hohen spec. Gewicht der aus diesem Minerale ausgeschiedenen Pelopsäure von 6,23

bis 6,72 deutlich hervor, während reine niobige Niobsäure ($\ddot{N}b\ddot{N}b$) ein spec. Gewicht von 3,95—4,20 hat.

Weshalb hat übrigens Herr Oesten die A-Sulphate der tantalähnlichen Säuren so *lange Zeit* hindurch mit Natronlauge digerirt? Er sagt: „Von den bei 15° C. getrockneten A-Sulphaten wurden Quantitäten von 4 Grm. mit 8 Grm. trocknem Natronhydrat und 3 Unzen kaltem Wasser in gut verschlossenen Kolben, unter öfterem Umschütteln, bei gewöhnlicher Temperatur *lange Zeit* hingestellt. Schon nach einigen Tagen hatte das Pulver eine krystallinische Gestalt angenommen. Endlich wurde die Flüssigkeit klar abgegossen und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt. Er löste sich vollkommen zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf."

Wenn also einige Tage nur ein Bruchtheil der angewandten Zeit waren, so lässt sich voraussetzen, dass die Digestion wochenlang fortgesetzt wurde. Nach dem bekannten Axiome, dass die Zeit Kraft ersetze, und nach der Erfahrung, dass sich bei der Behandlung von A-Sulphat der Tantalsäure mit Natronlauge stets etwas Natronsalz bildet, wäre es wohl möglich, dass sich das Hydrat der Tantalsäure bei wochenlang fortgesetzter Digestion mit Natronlauge vollständig in Natronsalz umbilden könnte.

Mein Verfahren zur Scheidung der Tantalsäure von den Säuren des Niobiums ist folgendes:

Auf eine Quantität von feuchtem A-Sulphate, die 20 Gran wasserfreie Säure enthält, nehme man eine Unze Natronlauge, mit einem Gehalte von $^1/_5$ Natronhydrat, und bringe das Gemenge in einem geräumigen Silbertiegel zum Kochen, wobei man darauf zu sehen hat, dass keine Klumpen bleiben. Hierauf setze man 12 Unzen Wasser zu und erhitze die Flüssigkeit wieder zum Kochen. Enthielten die Flüssigkeiten blos Säuren des Niobiums, so entsteht dabei eine klare Lösung. War ihr dagegen Tantalsäure beigemengt, so bleibt die Flüssigkeit trübe. Man giesse nun diese trübe Flüssigkeit noch kochend auf ein Filter und wasche dasselbe mit kochendem Wasser aus. Das ausgewaschene Filter wird verbrannt und die Asche

mit saurem, schwefelsauren Kali, dem man etwas Fluornatrium zuzusetzen hat, um die Kieselerde der Asche des Filters zu verflüchtigen, geschmolzen. Nach dem Auswaschen der geschmolzenen Masse bleibt reine schwefelsaure Tantalsäure zurück. Die von der Natronlauge gelösten Säuren enthalten, bei Gegenwart von Tantalsäure, stets etwas derselben, die bei genaueren Untersuchungen, durch wiederholte Behandlung der A-Sulphate mit Natronlauge, so viel wie möglich abzuscheiden ist.

LVII.
Ueber die Verbindungen des Tantals mit dem Stickstoff.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Berl. Akad.)

Wird Ammoniakgas über Tantalsäure bei starker Rothglühhitze geleitet, so wird sie nur wenig zersetzt. Das erhaltene grauliche Pulver enthält nur wenig Stickstofftantal, entwickelt zwar durchs Schmelzen mit Kalihydrat Ammoniak, besteht aber zum grössten Theil aus unzersetzter Tantalsäure.

Wird über Tantalsäure bei Rothgluht Cyangas geleitet, so erhält man ein braunes Pulver, das Stickstofftantal und Cyantantal, aber auch noch viele unzersetzte Tantalsäure enthält, und daher die Elektricität nicht leitet.

Am reinsten erhält man das Stickstofftantal, wenn man Tantalchlorid der Einwirkung des Ammoniakgases unterwirft. Die Reduction des Chlorids und die Verjagung des Chlorammoniums geschieht nur vollständig bei starker Rothgluht. Das Stickstofftantal ist ein schwarzes Pulver, das beim Reiben im Agatmörser metallischen Glanz annimmt, unter dem Mikroskop eine krystallinische Structur

zeigt, die Elektricität sehr gut leitet, mit Kalihydrat geschmolzen eine grosse Menge Ammoniak entwickelt, von Salpetersäure und von Königswasser nicht, wohl aber von einer Mengung von Fluorwasserstoffsäure und von Salpetersäure stark angegriffen wird, und wahrscheinlich die Zusammensetzung $3Ta + 2\dot{N}$ hat.

LVIII.

Ueber die Tantalsäure und das Tantalsäurehydrat.

Von

H. Rose.

(A. d. Ber. d. Akad.)

Wenn man die Tantalsäure aus den Tantaliten von Finnland nach der Methode von Berzelius gewinnt, indem man das feine Pulver derselben mit saurem schwefelsauren Kali schmilzt, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, die ungelöste Tantalsäure mit Schwefelammonium digerirt und dann durch Chlorwasserstoffsäure reinigt, so ist sie, namentlich wenn man sie aus dem Tantalite von Kimito bereitet hat, gewöhnlich noch sehr zinnhaltig. Um sie vollkommen vom Zinnoxyd und von der Wolframsäure zu reinigen, muss sie, wenn sie auf die erwähnte Weise bereitet worden ist, mit der dreifachen Menge einer Mengung von kohlensaurem Natron und von Schwefel zusammengeschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, und nach dem Auswaschen das Ungelöste mit etwas Chlorwasserstoffsäure digerirt. Nach dem Glühen ist dann die Tantalsäure noch mit Natron verbunden, von welchem man sie nur trennen kann, wenn man sie mit saurem schwefelsauren Kali oder Ammoni schmilzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt.

Die Tantalsäure ist nach dem Glühen weiss. Während s Glühens bleibt sie fast weiss, oder nimmt nur einen hr entfernten Stich ins Gelbliche an; nach dem Erkalten sie so weiss wie vor dem Erhitzen.

Es ist nicht leicht, die geglühte Tantalsäure, wenn mit starken Basen, namentlich mit Alkalien verbunden wesen ist, von denselben zu befreien. Es glückt dies den meisten Fällen durch Schmelzen mit zweifach-wefelsaurem Kali, in welchem sie sich im glühenden ıss gänzlich auflösen muss. Ist die Säure vorher aber ıer sehr hohen, lange anhaltenden Temperatur, wie B. der im Porcellanofen, ausgesetzt gewesen, so bleibt ı Theil derselben hartnäckig ungelöst; in diesem Falle ıss das Schmelzen wiederholt werden.

Diese Methode kann indessen nicht angewendet wer-ı, wenn das Alkali in dem tantalsauren Salze quantitativ stimmt werden soll. Es muss dann das Kalisalz durch eifach-schwefelsaures Ammoniak ersetzt werden. Es ıt sich die Tantalsäure gewöhnlich zu einem klaren rup darin auf, der auch nach dem Erkalten nicht nur ch Monaten, sondern selbst nach Jahren noch klar eibt, was für die Tantalsäure charakteristisch ist. Man nn das Schmelzen mit saurem schwefelsauren Ammoniak, es schon bei einer Hitze stattfindet, welche die dunkle thgluht nicht erreicht, in einem gläsernen Kolben mit ıgerem Halse ausführen, wodurch weniger Schwefelsäure rflüchtigt wird, und besser beobachtet werden kann, ob e Tantalsäure völlig gelöst ist.

Der Verf. führt in der Abhandlung alle die Vorsichts-ıassregeln und Handgriffe an, welche erforderlich sind, ı durchs Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali ıd Ammoniak die Tantalsäure vollkommen rein zu er-ılten, und zugleich auch die mit der Tantalsäure ver-ınden gewesene Base zu bestimmen.

Von anderer Dichtigkeit als die Tantalsäure, die man rchs Schmelzen mit sauren schwefelsauren Alkalien er-ıten hat, ist die Säure, welche durch Zersetzung des ıntalchlorids vermittelst Wasser entsteht. Man erhält e Tantalsäure aus dem Chloride von verschiedener Be-

schaffenheit, je nachdem man entweder plötzlich das Chlorid mit Wasser übergiesst, oder wenn man dasselbe lange Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr der Feuchtigkeit derselben aussetzt, wodurch sehr allmählich Chlorwasserstoff aus demselben entwickelt wird. Im ersten Falle entsteht eine bedeutende Temperaturerhöhung; das Chlorid zischt, wenn es mit dem Wasser in Berührung kommt, und die Tantalsäure scheidet sich im amorphen Zustand von glasiger Structur aus. Im zweiten Falle entsteht bei der Behandlung mit Wasser gar keine Erhöhung der Temperatur, und die ausgeschiedene Tantalsäure hat unter dem Mikroskope eine deutlich krystallinische Structur.

Die Tantalsäure ist in der Chlorwasserstoffsäure, welche durch Zersetzung des Chlorids erzeugt wird, nicht ganz unlöslich. Vollständig aber kann die Tantalsäure durch Ammoniak daraus abgeschieden werden. Wird zu einer verdünnten Lösung von tantalsaurem Alkali Chlorwasserstoffsäure im Uebermaass hinzugefügt, so löst sich die Tantalsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf. Verdünnte Schwefelsäure fällt in einer solchen Lösung Tantalsäure, besonders wenn das Ganze gekocht wird, aber die Ausscheidung der Tantalsäure wird dadurch nicht ganz vollständig bewirkt.

Salpetersäure verhält sich ähnlich der Chlorwasserstoffsäure gegen die Lösungen der tantalsauren Alkalien.

Durch Phosphorsäure, nicht aber durch Arseniksäure und durch arsenichte Säure wird die Tantalsäure aus ihren alkalischen Lösungen gefällt.

Flüchtige organische Säuren, wie Essigsäure und Bernsteinsäure, bringen Niederschläge in den Lösungen der tantalsauren Alkalien hervor. Durch Oxalsäure und durch saures oxalsaures Kali entsteht zwar darin sogleich keine Fällung, wohl aber nach einiger Zeit; sie wird aber durch Kochen mit einem Ueberschuss von Oxalsäure fast ganz gelöst. — Weinsteinsäure, Traubensäure und Citronensäure bewirken keine Niederschläge; auch wird bei Gegenwart dieser Säuren die Tantalsäure durch Ammoniak nicht gefällt.

Charakteristisch für die Tantalsäure ist der Niederschlag, den Gallusgerbsäure, Gallussäure oder Galläpfeltinctur hervorbringen. In den Lösungen der tantalsauren Alkalien wird durch diese Reagentien zwar keine Fällung erzeugt; wenn hingegen dann Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure hinzugesetzt wird, so entsteht ein lichtgelber Niederschlag. Es erzeugt sich dieser Niederschlag sowohl wenn die Tantalsäure durch ein Uebermaass von Chlorwasserstoffsäure fast ganz aufgelöst worden war, oder auch wenn durch Schwefelsäure oder durch Chlorwasserstoffsäure ein dicker weisser Niederschlag von Tantalsäure gefällt worden ist; letzterer nimmt dann durch Hinzufügung von Galläpfeltinctur dieselbe lichtgelbe Farbe an. Nicht flüchtige organische Säuren, Weinsteinsäure, Traubensäure und Citronensäure, verhindern die Erzeugung dieses gelben Niederschlags.

Tantalsaures Alkali, mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, giebt mit metallischem Zink keine blaue Farbe. Auch selbst nach einem Zusatze von Schwefelsäure entsteht nur eine sehr undeutliche blaue Farbe.

Die Tantalsäure kann von sehr verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit erhalten werden, worüber der Verf. schon früher Mittheilungen gemacht hat. Die Dichtigkeit ändert sich besonders durch die verschiedenen Temperaturen, denen die Säure ausgesetzt gewesen und nach der Bereitung, durch welche sie erhalten worden ist. Ist sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali erhalten und nach dem vollständigen Auswaschen und Entfernung der Schwefelsäure einer mässigen Rothgluht ausgesetzt worden, so kann sie vom niedrigsten spec. Gew. erhalten werden, das die Tantalsäure überhaupt annehmen kann, nämlich von 7,055 bis 7,065. Sie zeigt dabei eine so deutliche krystallinische Structur, dass man dieselbe beinahe schon mit blossen Augen oder mit der Lupe, jedenfalls aber immer durch das Mikroskop erkennen kann. Wurde diese Tantalsäure nur auf sehr kurze Zeit der Weissgluht ausgesetzt, so hatte sie die grosse Dichtigkeit von 7,986 angenommen, aber noch die krystallinische Structur behalten, welche sie vor dem starken Glühen zeigt.

Die amorphe Tantalsäure, welche durch plötzliche Behandlung des Chlorids mit Wasser erhalten worden, zeigte eine ähnliche Dichtigkeit, wie die krystallinische Säure, welche aus dem Chlorid durch einen dauernden Einfluss der feuchten Luft bereitet worden war. Erstere hatte eine Dichtigkeit von 7,280; letztere von 7,284. Andere aus dem Chlorid erhaltene Mengen von Tantalsäure zeigten, je nachdem sie einer mässigen Rothgluht kürzere oder längere Zeit ausgesetzt worden waren, andere Dichtigkeiten, nämlich 7,028; 7,039; 7,125 und 7,529. Wurden diese einem sehr heftigen sechsstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt, so erreichten sie das hohe spec. Gewicht 7,851. Dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt, verringerte sich die Dichtigkeit bis auf 7,783.

Um die Zunahme der Dichtigkeit bei einer aus dem Chlorid erhaltenen amorphen Tantalsäure von dem geringen spec. Gewichte 7,109 durch erhöhte Temperatur zu verfolgen, wurde dieselbe einem immer stärkeren und anhaltenderen Kohlenfeuer ausgesetzt. Sie erhielt dadurch nach und nach folgende Dichtigkeiten: 7,274; 7,383; 7,529; 7,536; 7,914 und endlich 7,9944. Sie hatte eine deutliche krystallinische Structur angenommen, welche sie aber wieder verlor, als sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde; die Dichtigkeit derselben verminderte sich dadurch; sie zeigte nämlich dann das spec. Gewicht 7,632. Wenn nun auch die Tantalsäure durch die lange dauernde Einwirkung des Feuers des Porcellanofens nicht zur Schmelzung gekommen ist, so ist sie doch in einen ähnlichen Zustand versetzt worden, wie z. B. der geschmolzene Granat, der ein leichteres spec. Gewicht hat, als der in Natur sich findende krystallisirte Granat.

Eine Tantalsäure von der grössten Dichtigkeit wurde erhalten, als die Säure, welche der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt gewesen war, mit saurem schwefelsauren Kali zusammengeschmolzen wurde, wodurch sie wiederum eine krystallinische Structur erhielt, und zum zweiten Male dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt ward. Sie hatte diesmal nicht ihre krystallinische Structur verloren, aber die hohe Dichtigkeit von 8,257 erhalten. Es ist möglich,

ass die Hitze des Porcellanofens nicht so stark gewesen t, um die krystallinische Structur zu zerstören, und sie norph zu machen.

Da die Tantalsäure nicht zu den stärkeren Säuren hört, so verbindet sie sich mit starken Basen in mehren erhältnissen, und es ist schwer mit Sicherheit zu beimmen, welche von den Verbindungen die neutrale gennt werden kann.

Tantalsäurehydrat. — Eine so schwache Base wie das asser kann mit der Tantalsäure nur mit schwacher Verandtschaft verbunden werden. Das Hydrat wird daher i wiederholten Darstellungen nicht immer von ganz rselben Zusammensetzung erhalten.

Wenn man das Hydrat der Tantalsäure durch Zertzung des Chlorids vermittelst Wasser darstellt oder rch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, und chheriger Behandlung der geschmolzenen Masse mit asser und mit Ammoniak, so enthält es zwar in beiden llen ähnliche Mengen von Wasser, unterscheidet sich dessen wesentlich in einer Eigenschaft. Das aus dem loride dargestellte Hydrat giebt beim schwachen Rothühen eine sehr lebhafte Lichterscheinung; das andere er nicht.

Der Wassergehalt des bei 100° C. getrockneten Hydrats t ein verschiedener, je nachdem dasselbe sehr lange oder rzere Zeit jener Temperatur ausgesetzt gewesen ist. Im llgemeinen kann man indessen annehmen, dass die Zuammensetzung des Hydrats wesentlich $2\dot{H} + 3\ddot{T}a$ ist.

Aus der Lösung der tantalsauren Alkalien kann man rch schwache Säuren die Tantalsäure als Hydrat fällen; e fällt dann aber in Verbindung mit etwas Alkali, ein ures unlösliches Salz damit bildend. Wird die Fällung rch starke Säuren bewirkt, so verbinden sich diese gehnlich mit der gefällten Tantalsäure und bilden eine rbindung, in welcher diese als Base gegen die starke ure auftritt, und aus welcher letztere nur durch langes swaschen, oder durch Alkalien, oder durch Glühen zu nnen ist, wenn die starke Säure zu den flüchtigen gehört.

Wird aber die Tantalsäure aus der Lösung des tantalsauren Natrons durch Schweflichtsäuregas gefällt, so enthält sie weder schweflichte Säure, noch Alkali. Der Niederschlag ist nach dem Trocknen schwach gelblich, grobkörnig und ähnelt getrocknetem Eiweiss. Er enthält eine ähnliche Menge Wasser, wie das auf andere Weise dargestellte Hydrat.

Beim Glühen zeigt dieses Hydrat, wie das aus dem Chlorid erhalte, eine starke Lichterscheinung.

Die Tantalsäure in ihren auflöslichen Salzen und die aus dem Chloride erhaltene ist also von einer anderen Modification als die, welche einer höheren Temperatur durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali ausgesetzt gewesen ist, und geht in diese oder in eine andere Modification durchs Glühen über.

LIX.

Ueber eine einfache Reaction zur Erkennung von Tyrosin, Leucin, Hypoxanthin, Harnsäure und einem neuen Stoff der Leber (Xanthoglobulin).

Von

Prof. **Scherer.**

(Aus d. Verh. d. Würzburger phys.-med. Ges. v. Verf. mitgetheilt.)

Wird der von mir bereits vor mehreren Jahren unter dem Namen *Hypoxanthin* beschriebene unkrystallisirbare und unter dem Mikroskope stets in der Form von äusserst kleinen krystallinischen Körnchen auftretende gelbweisse Stoff mit Salpetersäure auf dem Platinblech verdampft, so hinterbleibt ein gelber, *nicht blasiger*, wenig glänzender Rückstand. Aetzkali oder Aetznatron färben denselben in der Kälte schwach röthlich. Dampft man aber die kalische

Lösung dieses Stoffes auf dem Platinblech vorsichtig ein, so bemerkt man alsbald eine tiefer rothe Färbung, die an den Rändern der Flüssigkeit in ein schönes Violettroth übergeht, welches selbst beim langsamen Abdampfen zur Trockne nicht ganz verschwindet. Der Rückstand mit wenig Wasser angefeuchtet und nochmals gelinde erwärmt, wird dabei rothgelb, ohne dass jedoch das schöne Violettroth wieder deutlich erschiene.

Harnsäure in der gleichen Weise behandelt, giebt bekanntlich beim einfachen Verdampfen mit Salpetersäure schon einen intensiv roth gefärbten Rückstand, der durch Kali- oder Natronlauge intensiv violettblau, durch Ammoniak schön purpurviolett wird.

Sind *Harnsäure* und *Hypoxanthin* gemengt vorhanden, so waltet je nach der relativen Menge beider bald die eine bald die andere Färbung beim Abdampfen mit Salpetersäure und nachherigen Zusatz des Alkalis vor.

Dieselbe Reaction lässt sich mit Vortheil auch zur Erkennung der geringsten Menge von ausgeschiedenem *Tyrosin* und *Leucin*, so wie zur Erkennung eines weiteren von mir in der Leber aufgefundenen krystallisirbaren Körpers, dem ich den Namen *Xanthoglobulin* gebe, in Anwendung bringen.

Wird nämlich *Tyrosin* mit Salpetersäure auf dem Platinblech verdampft, so färbt sich schon bei der ersten Einwirkung der warmen Salpetersäure von circa 1,200 spec. Gewicht das schnell sich lösende Tyrosin lebhaft pommeranzengelb. Es hinterlässt beim Abdampfen einen *glänzenden*, durchsichtigen, tief gelb gefärbten Rückstand, und bringt man auf denselben einige Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit alsbald tief rothgelb. Dampft man nun vorsichtig ab, so wird die Flüssigkeit intensiv schwarzbraun.

Diese Reaction ist äusserst leicht anzustellen, misslingt bei einiger Vorsicht nie, und ich ziehe sie daher der Piria'schen Reaction, bei der bekanntlich concentrirte Schwefelsäure längere Zeit auf Tyrosin einwirken und wobei man noch mit Kreide neutralisiren, filtriren und neutrales Eisenchlorid zusetzen muss, vor. Denn nicht

selten ist es, dass namentlich Anfänger im Untersuchen diese Reaction *gar nicht* erhalten.

Den von mir mit dem Namen *Xanthoglobulin* belegten obenerwähnten Körper, von dem ich leider bis jetzt noch nicht so viel erhalten konnte, um eine Elementar-Analyse machen zu können, habe ich anfänglich nur in pathologischen Lebern, insbesondere beim Icterus, beobachtet. In den letzten Tagen aber wurde derselbe auch neben Harnsäure und etwas Hypoxanthin von Dr. Fox aus London, der sich in meinem Laboratorium mit der Untersuchung der Ochsenleber beschäftiget, in dieser gefunden. Er nähert sich in seinen Eigenschaften, insbesondere in seinen Löslichkeits-Verhältnissen am meisten dem Tyrosin. Gewöhnlich ist er in lebhaft gelb gefärbten Kugeln unter dem Mikroskope zu beobachten. Oft sind mehrere dieser gelben Kugeln agglutinirt. Er löst sich gleich dem Tyrosin in kaltem Wasser nur wenig auf, leicht dagegen in Ammoniak. Aus dieser Lösung krystallisirt er, wenn Tyrosin gleichzeitig zugegen ist, gemengt mit diesem heraus, unterscheidet sich aber stets durch seine starke gelbe Färbung, so wie durch seine reine Kugelform von ersterem. Da jedoch das Tyrosin aus Ammoniak auch häufig in aus einer Menge feiner radiär zusammengesetzter Nadeln bestehenden Kugeln krystallisirt, so ist es oft schwierig, beide von einander zu unterscheiden. Anhaltspunkte für die differentielle Diagnose des Xanthoglobulin vom Tyrosin liefern jedoch in diesem Falle folgende Eigenschaften: die Kugeln des Tyrosin sind an der ganzen Peripherie zackig, indem kleine spiessige Krystalle desselben über den Kugelrand herausstehen. Zerdrückt man eine solche Tyrosinkugel unter dem Deckgläschen, so zerfällt sie in Kugelfragmente, die aus äusserst feinen *weissen* Nadeln bestehen, wie überhaupt das aus Ammoniak krystallisirende Tyrosin meist rein weiss, selbst bei der mikroskopischen Besichtigung, erscheint. Die Kugeln des Xanthoglobulin sind dagegen mikroskopisch und mit freiem Auge betrachtet stets gelb. Zerdrückt man eine solche aus Ammoniak krystallisirte Xanthoglobulin-Kugel, so besteht sie nicht aus Nadeln, sondern aus breiten gelben Krystallblättern.

Nie krystallisirt das Xanthoglobulin in den *feinen zierlichen Doppelbüscheln*, die das Tyrosin charakterisiren. Wird endlich das aus Ammoniak krystallisirte Gemenge von Tyrosin und Xanthoglobulin mit kalter verdünnter Salzsäure übergossen, so löst sich das Tyrosin schnell und vollständig in der Flüssigkeit auf, während die gelben Xanthoglobulin-Kugeln grösstentheils ungelöst zurückbleiben. Durch Waschen mit Wasser kann es gereinigt, und nun isolirt noch einmal aus kaustischem Ammoniak umkrystallisirt werden.

Das erwähnte, mehrmals aus Ammoniak umkrystallisirte *Xanthoglobulin* löst sich in Salpetersäure beim Erwärmen unter stark gelber Färbung der Flüssigkeit auf, und hinterlässt beim Verdampfen einen stark gelb gefärbten, *nicht glänzenden*, etwas blasigen Rückstand. Dieser färbt sich mit Natronlauge übergossen roth, ähnlich wie Tyrosin. Während aber diese Lösung des Tyrosin beim Erwärmen alsbald tief braun, fast schwarz wird, färbt sich das Xanthoglobulin intensiv purpurviolett und zwar nicht wie das Hypoxanthin blos an den Rändern der Flüssigkeit, sondern durch die ganze Masse. Dampft man diese prachtvoll gefärbte Flüssigkeit auf dem Platinblech vorsichtig zur Trockne ab, so verschwindet diese Färbung sehr schnell wieder und es bleibt ein weisser Rückstand. Uebergiesst man diesen Rückstand mit einigen Tropfen Wasser, so löst er sich *farblos* auf, während der auf gleiche Weise erhaltene des Hypoxanthin sich wieder rothgelb, und der eben so erhaltene des Tyrosin sich bräunlich färbt.

Das so eben geschilderte Verhalten, so wie die beschriebenen Formverhältnisse und die Schwerlöslichkeit in verdünnter Salzsäure unterscheiden das Xanthoglobulin deutlich von dem Tyrosin. Dem Hypoxanthin ähnelt es zwar in der beschriebenen Reaction gegen Salpetersäure und Natron, unterscheidet sich aber von ihm wesentlich dadurch, dass es stets in deutlichen Krystallformen erhalten wird, während das Hypoxanthin stets nur als ein äusserst feines, krystallinisches, aus so winzigen Körnchen bestehendes Pulver, dass dasselbe sogar theilweise durch das Filter hindurch geht, erhalten wird.

Auch das *Leucin* kann durch dieselbe Reaction wie Harnsäure, Tyrosin und Xanthoglobulin erkannt werden.

Wird nämlich Leucin auf dem Platinblech mit Salpetersäure vorsichtig abgedampft, so hinterbleibt, falls derselbe rein und farbstofffrei war, ein ungefärbter, fast nicht zu sehender Rückstand. Bringt man auf diesen Rückstand einige Tropfen Natronlauge und erwärmt, so löst sich das so behandelte Leucin je nach seiner Reinheit zu einer wasserhellen oder gelblich bis bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Wird diese nun auf dem Platinblech vorsichtig über der freien Spiritusflamme concentrirt, so zieht sich dieselbe in kurzer Zeit zu einem *ölartigen*, das Platinblech nicht benetzenden, sondern adhäsionslos auf demselben herumrollenden Tropfen zusammen. Diese Erscheinung ist so charateristisch, dass selbst, wenn das Leucin noch nicht rein, sondern mit anderen Stoffen gemengt ist, dieselbe stets und sicher erhalten wird.

Da auch die Eiweisskörper eine ähnliche Reaction geben, wie Hypoxanthin und Xanthoglobulin, so erübrigt noch hierüber einige Worte beizufügen, um so mehr, als man bei der Untersuchung von Organen neben dem durch Kochen coagulirbaren Eiweiss stets auch noch eine ziemliche Menge desselben, welches sich durch Kochen nicht coaguliren lässt, in den extrahirten Flüssigkeiten gelöst vorfindet. Dieses wird dann in der Regel durch Weingeistzusatz niedergeschlagen und kann dann unter dem Mikroskope wohl leicht von dem in grossen Kugeln krystallisirenden Xanthoglobulin, dagegen nur schwer von dem Hypoxanthin unterschieden werden. Wird ein solcher aus modificirtem Eiweiss bestehender Niederschlag oder eine dasselbe enthaltende Flüssigkeit mit Salpetersäure auf dem Platinblech verdampft, so *schäumt* unter lebhafter Gasentwicklung die Masse sehr stark, löst sich, falls es ein Niederschlag war, nur sehr langsam beim Erwärmen, und hinterlässt einen stark *blasigen*, sehr leicht beim Abdampfen zur Trockne *anbrennenden* Rückstand. Wird die beim vorsichtigen Abdampfen lebhaft gelbe Masse mit Natronlauge übergossen, so färbt sie sich alsbald roth, und dampft man

die erhaltene Mischung langsam ab, so tritt allmählich Entfärbung, oder wenigstens eine bedeutende Minderung in der Lebhaftigkeit der Färbung ein, während auch hier ein *grossblasiger* Rückstand verbleibt.

LX.

Ueber den Gehalt an Wasser und Mineralsubstanzen in ganzen Organismen.

Von

Prof. **Scherer**.

(A. d. Verh. d. Würzburger phys.-med. Ges. v. Verf. mitgetheilt.)

Ueber den Gehalt ganzer Organismen an Wasser und Mineralstoffen besitzen wir bis jetzt nur höchst unvollständige Untersuchungen, so interessant dieselben auch für die vergleichende Thierchemie wären. Es lässt sich zwar so ziemlich *a priori* schliessen, dass drei Viertheile des Organismus aus Wasser bestehen, da die einzelnen bis jetzt auf ihren Wassergehalt untersuchten Organe und Flüssigkeiten des Thierkörpers darauf hinweisen. Es geht aus einigen Untersuchungen der Organe jüngerer Individuen von v. Bibra und Schlossberger hervor, dass der Wassergehalt hier ein grösserer sein müsse, als bei Erwachsenen. Allein die experimentellen Beweise sind bis jetzt für ganze Organismen nicht geliefert worden.

Ich habe deshalb einige talentvolle junge Männer veranlasst, eine Reihe von derartigen Bestimmungen zu unternehmen, und theile vorläufig die Resultate der ersten Reihe derartiger Untersuchungen, die von Dr. med. N. Bauer in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, wobei ich einen Theil der Bestimmungen selbst mitunternahm, hier mit. Die näheren Details derselben, so wie die befolgte Methode hat Dr. Bauer in seiner Inaugural-Abhandlung näher beschrieben.

Zu diesen Versuchen wurden 4 Hausmäuse verwendet.

Bei diesen 4 Mäusen ergab sich ein zwischen 68,012 und 71,654 p. C. schwankender Wassergehalt.

Der Gehalt an organischen Stoffen schwankte zwischen 24,35 und 28,49 p. C.; der an unorganischen Stoffen zwischen 3,36 und 3,99 p. C.

Eine der getrockneten 4 Mäuse wurde zur Bestimmung des Gehaltes an Fett und extractiven Stoffen verwendet, die nach Abzug der beim Glühen zurückbleibenden Salze berechnet wurden.

Es wurden erhalten für 1 Kilogrm. Mäuse:

Wasser	703,5	im Mittel aus 4 Bestimmungen.
Feste Stoffe	296,5	
Fett	76,70	
Alkohol-Extract	23,35	
Wasser-Extract	8,58	
Unlösliche stickstoffhaltige Substanz	151,19	
Unorganische Stoffe	36,14	im Mittel aus 3 Bestimmungen.

Zur Bestimmung der einzelnen unorganischen Stoffe wurde die Asche von 3 Mäusen vereinigt und dabei auf 1 Kilogrm. Mäuse erhalten:

Silicium	0,142	Grm.
Schwefel	0,175	„
Chlor	0,229	„
Phosphor	6,165	„
Calcium	5,541	„
Magnesium	2,362	„
Eisen	0,322	„
Kalium	3,152	„
Natrium	2,075	„

Rechnet man das gefundene Chlor an Natrium gebunden und nach Abzug dieser 0,477 Grm. Chlornatrium die übrigen unorganischen Stoffe mit Ausnahme des Schwefels als oxydirte Substanzen, so würde sich für diese ein Gesammtsauerstoff-Gehalt von 13,347 Grm. ergeben.

In Bezug auf den Schwefel-Gehalt möchte jedoch bei der Verbrennung der Haare ein Verlust stattgefunden haben, da es bei der Verbrennung jedenfalls an den zur Fixirung desselben nöthigen Basen mangelt. Derselbe ist daher wohl als zu gering gefunden anzunehmen.

Einer meiner talentvollsten Schüler, Herr Stud. med. v. Bezold ist mit der Fortsetzung und weiteren Ausdehnung dieser Untersuchungen beschäftigt und hat seine bisherigen Resultate bereits veröffentlicht.

LXI.

Chemische Untersuchung menschlicher Lymphe.

Von

Prof. **Scherer.**

(A. d. Verh. d. Würzburger phys.-med. Ges. v. Verf. mitgetheilt.)

Von Hrn. Virchow erhielt ich vor einiger Zeit eine kleine Quantität reiner menschlicher *Lymphe.* Dieselbe hatte bereits ein sehr wenig röthlich gefärbtes Fibrincoagulum am Boden des Gefässes gebildet, und über demselben befand sich eine klare, schwach gelblich gefärbte, fadenziehende Flüssigkeit von schwach alkalischer Reaction. Fetttröpfchen waren nur in sehr geringer Menge darin bemerkbar.

Das Gesammtgewicht mit Faserstoffgerinsel betrug 13,456 Grm.

Nachdem das klare Serum grösstentheils abgegossen war, wurde das Coagulum mit den anhängenden Serum-Resten mit Wasser verdünnt, abfiltrirt, gut ausgewaschen und getrocknet; es wog 0,005 Grm. = 0,371 auf 1000 Th. Lymphe.

Von dem abgegossenen Serum gaben 12,848 Grm. 0,540 Grm. festen Rückstand bei 110° C. und 0,094 Grm. Asche, welche schwach alkalisch reagirte, mit Salpetersäure keine Kohlensäure entwickelte, ziemlich viel Chlor, dann Phosphorsäure und Schwefelsäure, Kali in ziemlicher Menge, Natron und wenig Erdphosphat und Eisen erkennen liess.

Die Berechnung obiger Resultate auf 1000 Th Lymphe ergiebt:

Wasser	957,60
Feste Theile	42,40
Fibrin nebst Lymphkörperchen	0,37
Albumin und Extractiv-Stoffe	34,72
Anorganische Stoffe	7,31

Leider reichte die geringe Menge des zu Ge stehenden Materials nicht hin, weitere Untersuchungen zustellen.

Wenn nun im vorliegenden Falle die Wasserm und der Gehalt an organischen Stoffen (Fibrin und A min) ziemlich mit den Angaben von Nasse und Gei übereinstimmen, so ist dieses weniger bei den Min stoffen, insbesondere bezüglich der Kohlensäure und P phorsäure, der Fall, von denen erstere in der Asche fe letztere dagegen in ziemlicher Menge vorhanden war. A der relativ ziemlich grosse Gehelt an Kali ist bis j noch nicht beobachtet worden.

XLII.

Ueber Gallaktinsäure und Pektolaktinsäu

Diese beiden Säuren bilden sich nach C. Bödec und C. Struckmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, durch Oxydation des Milchzuckers in alkalischer Lös Wird eine Auflösung von Milchzucker mit Kupfervi und darauf mit Natronlauge versetzt, so scheidet sich b Erwärmen bekanntlich Kupferoxydul ab und in der Lös finden sich entweder beide Säuren, wenn nämlich r hinreichendes Kupfersalz zur vollständigen Zersetzung Zuckers vorhanden war, oder nur Gallaktinsäure, wenn entgegengesetzte Bedingung erfüllt war. Es entsteht diesem Process keine Spur Ameisensäure und auch an wesentliche Zersetzungsprodukte ausser den genan Säuren konnten nicht aufgefunden werden.

Die Scheidung der beiden Säuren geschieht vermittelst ihrer Bleisalze, indem man die durch essigsauren Baryt von der Schwefelsäure befreite Lauge zuerst mit neutralem essigsauren Bleioxyd, darnach mit basischem fällt. Zuerst scheidet sich gallaktinsaures und bei der zweiten Fällung pektolaktinsaures Bleioxyd aus. Die Reinigung der Gallaktinsäure wird durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoff und nochmalige Bindung der freien Säure an Bleioxyd und erneute Zersetzung mit Schwefelwasserstoff bewerkstelligt. Die Pektolaktinsäure, auf analoge Art aus ihrer Verbindung mit Bleioxyd abgeschieden, muss sorgfältig von einem kleinen Gehalt an Salzsäure (durch den Kochsalzgehalt der Natronlauge hineingebracht) befreit werden, damit beim Verdampfen der freien Säure die Salzsäure auf diese nicht zersetzend einwirke. Man erlangt dies leicht durch Digestion mit frisch gefälltem kohlensauren Silberoxyd und Entfernung des gelösten Silbers im Filtrat durch Schwefelwasserstoff.

Sowohl die Gallaktin- als Pektolaktinsäure sind unkrystallisirbar und liefern mit keiner einzigen der später erwähnten Basen ein krystallisirtes Salz. Beide Säuren hinterbleiben nach dem Verdunsten ihrer nur wenig gefärbten Lösungen bei 100° syrupsdick, die Gallaktinsäure gelblich, die Pektolaktinsäure braungelb gefärbt. In ihren Eigenschaften sind sich beide zum Verwechseln ähnlich: geruchlos, von stark saurem Geschmack, zerfliesslich (die Pektolaktinsäure wenigstens), nicht ohne Zersetzung flüchtig, auf Platinblech schmelzend und dann mit dem Geruch der verkohlenden Aepfelsäure sich entzündend und glänzende lockere Kohle hinterlassend. In Wasser und Alkohol sind sie in allen Verhältnissen löslich, in Aether unlöslich.

Die Zusammensetzung der *Gallaktinsäure* wurde aus den Kalk-, Blei- und Quecksilbersalzen ermittelt und ergab sich als zweibasisch und zwar von der Formel:

$$\dot{H}_2C_{14}H_3O_7.$$

Sie unterscheidet sich demnach von der Gallussäure durch einen Mindergehalt von 3 At. $\dot{H}$ und dies haben die Verf. in dem gewählten Namen andeuten wollen. Das

Verhalten der Säure gegen Reagentien stellen wir später mit dem der Pektolaktinsäure zusammen und erwähnen hier zunächst die von den Verf. untersuchten Salze der Säure.

Gallaktinsaurer Kalk, durch Digestion der Säure mit kohlensaurem Kalk erhalten, bildet beim Verdampfen einen gelben Firniss, aber bei Zusatz überschüssiger Kalkmilch zur Lösung fällt ein flockiger weisser Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und getrocknet gelblich weiss, pulverig ist und aus $\dot{C}a_2C_{14}H_3O_7 + 3\dot{H}$ besteht. Das Salz ist sehr hygroskopisch und verliert bei 110° C. sein Krystallwasser.

			Berechnet.
Ċa	24,52	24,48	24,78
Ḣ	13,28	—	11,95

Das *Bleisalz*, durch freie Gallaktinsäure aus Bleizuckerlösung gefällt, ist schwer pulverig und besteht, bei 120° C. getrocknet, (a) aus $\dot{P}b_2C_{14}H_3O_7 + 3\dot{H}$, über Schwefelsäure getrocknet (b) aus $\dot{P}b_2C_{14}H_3O_7 + 6\dot{H}$.

	(a)	Berechn.	(b)	Berechn.
Ṗb	57,72	56,79	53,96	53,14
C	21,22	21,35	19,83	19,98
H	1,48	1,53	2,11	2,14

Das *Quecksilberoxydsalz*, aus salpetersaurem Quecksilberoxyd mittelst Gallaktinsäure ausgefällt, ist weiss, nach dem Trocknen blassgelb und besteht, über Schwefelsäure getrocknet, (a) aus $\dot{H}g_2C_{14}H_3O_7 + 3\dot{H}$, bei 120° C. ist es wasserfrei (b).

	(a)	Berechn.	(b)	Berechn.
Ḣg	55,03	55,96	59,77	60,17
Ḣ	7,92	7,00		

Die Salze, welche die Gallaktinsäure mit *Kali*, *Natron*, *Ammoniak*, *Baryt*, *Magnesia* und *Zinkoxyd* bildet, sind in Wasser sehr leicht löslich, zum Theil zerfliesslich und werden durch Alkohol in weissen Flocken ausgefällt. Verdampft liefern sie firnissähnliche Massen. Das *Eisenoxyd-*

salz fällt aus essigsaurem Eisenoxyd in rothbraunen Flocken. Das *Kupferoxydsalz* scheidet sich durch doppelte Zersetzung als schleimig hellblauer Niederschlag aus. Das *Quecksilberoxydulsalz*, durch die freie Säure aus salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, ist ein in Wasser und selbst verdünnter Salpetersäure schwer lösliches Pulver.

Die Zusammensetzung der *Pektolaktinsäure* wurde wegen der trostlosen Eigenschaften ihrer Salze trotz ihrer Zerfliesslichkeit aus der Säure selbst ermittelt und ergab sich zu $\dot{H}_2C_{16}H_6O_{10}$, nämlich (a) über Schwefelsäure, (b) bei 100° C. getrocknet.

	(a)	Berechn.	(b)	Berechn.
C	39,10	39,18	43,48	44,04
H	6,10	5,31	5,48	4,59

Formeln: für (a) $\dot{H}_2C_{16}H_6O_{10} + 5\dot{H}$,
für (b) $\dot{H}_2C_{16}H_6O_{10} + 2\dot{H}$.

Wegen der Aehnlichkeit in Zusammensetzung und Eigenschaften mit der Metapektinsäure haben die Verf. dieser Säure ihren Namen ertheilt.

Von den Salzen derselben sind das *Barytsalz* und ein basisches *Eisenoxydsalz* analysirt mit folgendem Ergebniss: Das Barytsalz, sonst klebrig, wird unter absolutem Alkohol zerreiblich und hat, über Schwefelsäure getrocknet, die Zusammensetzung:

$\dot{B}a_2C_{16}H_6O_{10} + 9\dot{H}$, bei 100° C. $\dot{B}a_2C_{16}H_6O_{10} + 6\dot{H}$.

							Berechn.
C	—	—	21,76	22,17	21,73	21,42	23,07
H	—	—	3,44	3,73	3,63	3,64	3,61
$\dot{B}a$	36,89	36,89					36,54

Der Kohlenstoff war trotz des Sauerstoffstroms nicht zu verbrennen, daher die Abweichung im Kohlenstoffgehalt.

Das Eisenoxydsalz, durch pektolaktinsaures Ammoniak aus essigsaurem Eisenoxyd gefällt, ist rostfarben, unlöslich in Pektolaktinsäure, löslich in Aetznatron, und besteht,

über Schwefelsäure getrocknet, (a) aus $\dddot{Fe}_6C_{16}H_6O_{10} + 14\dot{H}$, bei 100° C. (b) aus $\dddot{Fe}_6C_{16}H_6O_{10} + 8\dot{H}$, bei 120° C. ist es wasserfrei.

	(a)		Berechn.	(b)		Berechn.
$\dddot{Fe}$	60,42	61,20	60,91	65,02	65,79	65,39
$\dot{H}$	15,42	15,44	15,81	8,97	9,21	9,81

Die Salze der Pektolaktinsäure mit *Alkalien* und *alkalischen Erden* sind in Wasser leicht löslich, in Alkohol mit Ausnahme des Kalksalzes unlöslich. Das *Zinnsalz* bildet einen in Wasser unlöslichen, flockigen, weissen, das *Kobaltoxydulsalz* einen ebensolchen lilafarbigen und das *Kupferoxydsalz* einen hellgrünlich blauen Niederschlag, der letztere ist in Aetznatron löslich. Das *Silbersalz* bräunt sich bald, das *Quecksilberoxydul-* und *-Oxydsalz* sind schwere, in freier Säure unlösliche Niederschläge. Das neutrale *Bleisalz* und das basische sind in Wasser unlöslich, in der freien Säure und das erstere auch in überschüssigem Bleizucker löslich.

Verhalten der beiden freien Säuren gegen nachstehende Reagentien:

	scher fällt ein Kalksalz	wasser, selbst Alkohol fällt
Barytwasser	Selbst im Ueberschuss d. Reagens keine Fällung	nichts aus dem Kalksalz, wohl aber aus dem Barytsalz einen weissen Firniss.
$CaCl$, $BaCl$, $FeCl_3$, $HgCl$, $ZnCl$, $\dot{C}u\ddot{S}$	Keine Fällung	Keine Fällung.
$\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$	. . . . .	Färbt sich beim Kochen gelb, nach Zusatz von Ammoniak purpurroth und darnach Bildung eines schönen Silberspiegels auf der Glaswand.
$\dot{P}b\bar{A}$	Weisser pulveriger Niederschlag	Weisser flockiger Niederschlag.
$\dot{P}b_3\bar{A}$		
$\dot{H}g\ddot{\ddot{N}}$	Weiss flockig	Weiss flockig.
$\dot{H}g\ddot{\ddot{N}}$		Ebenso, löslich im Ueberschuss des Fällungsmittels.
Essigsaures Eisenoxyd .	Rothbrauner Niederschlag	Flockige rothbraune Fällung.
Lösung von weinsaurem Kupferoxyd in Aetzkali	Keine Veränderung	Im Kochen Ausscheidung von Kupferoxydul.

Nach der Neutralisation mit Alkali verhält sich die Pektolaktinsäure gegen Reagentien folgendermassen:

$\dot{F}eCl_3$	Gelber Niederschlag, löslich in Natron.
$\dot{P}b\bar{A}$	Weiss flockig, löslich im Fällungsmittel.
$\dot{C}u\ddot{\ddot{S}}$	Hellblau gelatinöser Niederschlag, löslich in Natron.
$\dot{A}g\ddot{\ddot{N}}$	Flockig weiss.
$\dot{C}o\ddot{\ddot{N}}$	„ röthlich.
Essigs. Eisenoxyd	Anfangs kein, dann ein rothbrauner Niederschlag.

Da ausser den durch alkalische Lösungen aus Zucker unvermeidlich gebildeten, aber im vorliegenden Falle sehr unbedeutend auftretenden Humussubstanzen bei der vollständigen Zersetzung des Milchzuckers durch die Kupferoxydlösung sich nur Gallaktinsäure und Wasser gebildet hatten, so war die Art der Zersetzung leicht zu enträthseln, wenn man die Quantität Sauerstoff, oder — was gleichbedeutend ist — die Quantität Kupferoxyd kannte, welche zur Oxydation einer bestimmten Menge Milchzucker gerade hinreichend war. Schon früher meinten Bödeker, Rigaud, Krause und Städeler gefunden zu haben, dass das Reductionsverhältniss 1 Aequivalent Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) auf 7 Aeq. $\dot{C}u$ sei = 180 Gewichtsth. Milchzucker auf 277,9 Gewichtsth. Kupferoxyd. Aber durch neue Versuche mit einer nach Fehling's Methode bereiteten titrirten Kupferlösung und reinem Milchzucker hat sich Bödeker überzeugt, dass dieses nicht richtig ist; vielmehr stimmt auch die Entstehung der Gallaktin- und Pektolaktinsäure nach der oben angegebenen Art mit dem Verhältniss von 180 Gewichtstheilen Milchzucker auf 272 Gewichtsth. Kupferoxyd, d. h. 1 Aeq. Milchzucker auf $6^6/_7$ Aeq. Kupferoxyd = $7 . C_{12}H_{12}O_{12} : 48\,\dot{C}u$. Wenn dem so ist, dann nehmen 7 Atome Zucker 24 At. Sauerstoff auf und liefern 6 At. Gallaktinsäure und 54 At. Wasser: $C_{84}H_{84}O_{84} + O_{24} = 6 . C_{14}H_5O_9$ und $54\,\dot{H}$. Oder vorausge-

setzt es fehle an Kupferoxyd, dann nehmen 4 At. Zucker 12 At. Sauerstoff auf und liefern 3 At. Pektolaktinsäure und 24 At. Wasser: $C_{48}H_{48}O_{48} + O_{12} = 3.C_{16}H_8O_{12}$ und $24\dot{H}$. Die weitere Oxydation der Pektolaktinsäure zu Gallaktinsäure geht dann so von statten:

$$7.C_{16}H_8O_{12} + O_4 = 8.C_{14}H_5O_9 \text{ und } 16\dot{H}.$$

Man kann sich auch die allmähliche Oxydation des Milchzuckers so vorstellen:

$$28.C_{12}H_{12}O_{12} + O_{84} = 21.C_{16}H_8O_{12} \text{ und } 168\dot{H};$$

ferner:

$$21.C_{16}H_8O_{12} + O_{12} = 24.C_{14}H_5O_9 \text{ und } 48\dot{H}.$$

Wenn also der Milchzucker zuerst zu Pektolaktinsäure sich umwandelt, so verliert er für jedes eintretende Atom Sauerstoff doppelt so viel Atome Wasser; wenn aber die Pektolaktinsäure zu Gallaktinsäure wird, so scheiden sich für jedes verbrauchte Atom Sauerstoff 4 Atome Wasser aus. Betrachtet man die Oxydation des Milchzuckers zu Gallaktinsäure als einen einzigen Process, so dass 24 At. Sauerstoff 7 At. Zucker in Wasser und Gallaktinsäure verwandelten, dann findet sich der Gesammtgehalt an Sauerstoff (108 Atome) genau zur Hälfte in die neue Säure und ins gebildete Wasser getheilt.

Es ist bemerkenswerth, dass sich bei dieser Oxydation nicht der Kohlenstoff in zwei oder mehr Spaltungsprodukte vertheilt, wie es sonst häufig bei andern Zersetzungen des Zuckers der Fall ist, selbst bei denen mit energischsten Oxydationsmitteln.

LXIII.

Huanokin, eine neue Basis der Chinarinde.

Seit ungefähr 10 Jahren wird über Bremen eine Chinarinde eingeführt, welche anfänglich unter dem Namen *Cortex peruvian.* verkauft, von Delondre und Bouchardat unter dem Namen *China de Huanuco plana* beschrieben ist und wie es scheint von *Cinchona nitida* in den Wäldern von Huanuco gesammelt wird. Diese Rinde ist nach A. Erdmann (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, p. 341) in der Regel frei von Periderma und hat die grösste Aehnlichkeit mit der *China calisaya (regia plana)*, unterscheidet sich jedoch von dieser durch ihre losere Textur, ihre schlanke keilförmige Gestalt, durch die niemals geschlossenen, unregelmässig in einander verlaufenden Vertiefungen auf der Oberfläche des Derma und durch das (wenn vorhandene) dünne weiche und mannichfach zerklüftete Periderma, auf welchem ungleich gefärbte Flechten und Pilze sitzen.

Die Rinde schmeckt gekaut ziemlich stark pikant, aber nicht adstringirend bitter und enthält ein neues Alkaloïd, für welches der Verf. den Namen *Huanokin* vorschlägt. Er erhielt dasselbe auf folgende Weise.

Vier Pfund zerstossener Rinde wurden mit 54 Pfund Wasser und 2 Unzen Salzsäure von 1,2 spec. Gew. ausgekocht und abgepresst und diese Operation noch einmal mit derselben Menge Wasser und 1 Unze Salzsäure und zum dritten Mal mit der Hälfte Wasser und $^1/_2$ Unze Säure wiederholt. Sämmtliche Filtrate wurden mit Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaction vermischt und der dadurch gefällte und mit Wasser ausgewaschene Niederschlag in Essigsäure gelöst, wobei eine braunrothe Masse zurückblieb. Aus der essigsauren Lösung fiel durch Natron ein ziemlich farbloser Niederschlag, aus welchem man durch heissen Alkohol alles Lösliche auszog. Die alkoholischen Lösungen, welche stark alkalisch reagirten, gaben beim Erkalten nach hinlänglicher Concentration kleine glänzende Krystalle, die durch nochmalige Lösung und

Behandeln mit Thierkohle ganz farblos wurden. Aus 1 Pfd. Rinde erhielt man ungefähr 1 Drachme derselben.

Die Eigenschaften dieser Base, welche sie sowohl vom Chinin als den übrigen Chinabasen unterscheiden, sind folgende: Die kleinen Prismen sind geschmacklos, aber die alkalische Lösung derselben schmeckt schwach bitter; sie sind in Wasser nahezu unlöslich, bei 17° in 400 Theilen und bei der Siedhitze in 110 Th. Alkohol von 80 p. C., bei 17° in 600 Th. und bei der Siedhitze in 470 Th. Aether löslich. Sie schmelzen leicht und sublimiren, indem sie sich an der Luft zu leichten Flocken condensiren, sie verbrennen russend und ohne Rückstand.

Unter den Salzen der Basis ist das *schwefelsaure* in Wasser kaum, im Ueberschuss von Schwefelsäure leicht, in Alkohol und Aether schwer löslich, schmelzbar, das *chlorwasserstoffsaure* leicht löslich, in grossen hellen Prismen krystallisirend und von sehr bitterm Geschmack. Die Lösung beider Salze zeigt keine innere Dispersion.

Das *Platinchloriddoppelsalz* bildet einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der wenig in heissem Wasser, Alkohol und Aether löslich ist, aber leichter in Ueberschuss von Platinchlorid und daraus in deutlich ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Die Salze der Base werden durch ätzende und kohlensaure Alkalien weiss, durch Galläpfelinfusion gelblich weiss, durch Goldchlorid gelb, durch Eisenchlorid, Brechweinstein, Kupfervitriol, Jodkalium und oxalsaures Kali gar nicht gefällt. Quecksilberchlorid bildet damit ein weisses unlösliches Doppelsalz.

Die Analyse der Base, so wie ihrer salzsauren und Platinchlorid-Doppelverbindungen, welche Dr. Gössmann ausführte, hat zu folgenden Resultaten geführt.

Zusammensetzung in 100 Theilen:

	Der Base.				Ber.	Der salzs. Verbindung.	Ber.	Des Platinsalzes.		Ber.
C	77,54	77,68	—	—	77,92	—	—	—	—	—
H	7,73	7,76	7,71	—	7,79	—	—	—	—	—
N	—	—	—	8,81	9,09	—	—	—	—	—
O	—	—	—	—	5,15	—	—	—	—	—
Cl						19,30	18,63	—	—	—
Pt								27,81	27,80	27,5

Daraus berechnet sich die Formel $C_{20}H_{12}NO$ für die Base und diese ist also *isomer mit dem Chinin.*

Die therapeutische Wirkung als fieberwidriges Mittel haben mit dem salzsauren Salz die Aerzte Dr. Homeier und Dr. Schmidt geprüft und beide sind der Ansicht, dass das erwähnte Salz ein sehr kräftiges Mittel gegen die Wechselfieber sei.

LXIV.

Ueber Sulphobenzid.

Ausser den früher (s. dies. Journ. LXIX, 298) angeführten Verbindungen hat H. Gericke (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 213) noch folgende aus dem Sulphobenzid dargestellt:

Sulphobenzidbichlorür. Man erhält dasselbe, wenn über geschmolzenes Sulphobenzid Chlorgas geleitet wird, in öligen gelben Tropfen überdestillirt. Durch mehrmaliges Auflösen in Weingeist und Fällen durch Wasser wird es gereinigt. Es zieht Wasser aus der Luft an, verdunstet stark, riecht wie Sulphophenylchlorür, schmeckt scharf und reagirt neutral; bei etwa 150° C. lässt es sich unzersetzt destilliren und auf Platinblech verbrennt es mit russender Flamme. In verdünnten Alkalien, so wie in verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure löst es sich unzersetzt, mit Salpetersäure entwickelt es rothe Dämpfe und mit Jod-

kalium bildet es eine blutrothe Flüssigkeit. Ueber Schwefelsäure getrocknet besteht es aus:

$$C_{24}H_{10}S_2O_4Cl_4 = C_{24}H_8Cl_2S_2O_4 + 2HCl,$$

in 100 Theilen:

		Berechnet.
C	40,2	40,0
H	3,0	2,8
Cl	37,2	39,4

Bichlorsulphobenzid entsteht aus der vorigen Verbindung, wenn diese schnell erhitzt oder mit weingeistiger Kalilösung digerirt wird. Es bildet im ersten Fall ein gelbes krystallinisches Sublimat im Retortenhals und krystallisirt im letzten Fall aus der alkoholischen Lösung. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist und Aether bildet es farblose mikroskopische Nadeln von 152° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und kohlensauren Alkalien. Durch häufiges Schmelzen und Erstarrenlassen der Krystalle drückt sich deren Schmelzpunkt bis auf 64° C. herab. Durch Destillation mit weingeistiger Kalilösung zerlegt es sich in Sulphobenzid, aber nicht durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure. Es besteht aus:

$$C_{24}H_8Cl_2S_2O_4.$$

In Bezug auf die rationelle Zusammensetzung des Sulphobenzids erklärt der Verf., gestützt auf seine Versuche, dass demselben die Formel $C_{24}H_{10}S_2O_4$ zukomme und dass diese nach dem Typus Wasserstoff so zu schreiben sei: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5SO_2\\C_{12}H_5SO_2\end{matrix}\right\}$. Analog scheint das *Sulphonaphthalin* zusammengesetzt zu sein. Ueber letztere Verbindung theilt der Verf. mit, dass sie krystallinisch sei, bei 90 — 95° C. schmelze, in höherer Temperatur sich theilweis zerlege, unlöslich in Wasser, kaum löslich in kaltem, besser in heissem Weingeist sei und durch rauchende Salpetersäure sich zersetze.

Die bei Darstellung des Sulphobenzids reichlich als Nebenprodukt gewonnene *Sulphophenylsäure* bildet mit Kalk, Natron, Baryt, Zink-, Blei- und Kupferoxyd krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Salze. Jodäthyl und sulphophenylsaures Bleioxyd geben in zugeschmolzenen

Röhren bei 100° *Sulphophenyläther*, der aus der weingeistigen Lösung in feinen Nadeln anschiesst, die leicht in Wasser sich lösen und darin beim schnellen Eindampfen in Alkohol und Sulphophenylsäure zerfallen.

Sulphophenylsaures Anilin krystallisirt in röthlichen seidenglänzenden, bei 201° schmelzbaren Nadeln, die farblos sublimiren und in Wasser und Alkohol leicht, in Aether kaum löslich sind.

Das schon von Biffi (s. dies. Journ. LXIV, 34) untersuchte *Sulphophenylanilin* bildet sich bei Einwirkung des Sulphophenylchlorürs auf Anilin und scheidet sich in farblosen tetragonalen Pyramiden aus der weingeistigen Lösung aus. Die Krystalle sind in Wasser nur wenig, in Aether leicht löslich, schmelzen für sich bei 105° C. und erstarren nach längerer Zeit glasartig, in Wasser aber schon unter 100°. Sie sind mit Amidosulphobenzid isomer.

LXV.

Ueber die Methionsäure.

Die bei Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf Aether entstehende Methionsäure, welche von Liebig, Redtenbacher und Wetherill (Ann. d. Chem. und Pharm. XIII, 35. XXIII, 39. LXVI, 122) untersucht worden, hat Strecker (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 199) in etwas grösseren Mengen dargestellt und deren Zusammensetzung ermittelt.

Auf die bekannte Art gewonnen, wurde die wässrige Lösung mit Baryt gesättigt und das *Barytsalz* in rhombischen irisirenden dünnen Tafeln erhalten, welche getrocknet Perlmutterglanz haben, bei 130° nichts verlieren, bei 140° Wasser abgeben und bei stärkerer Hitze ohne Schmelzung Schwefel entwickeln. Mit schmelzendem Kali zerfallen sie in schwefligsaures und schwefelsaures Salz, widersprechend

Liebig's Angabe, wonach keine schweflige Säure entstehen soll.

Die Analyse der lufttrocknen Krystalle führte zu der Formel $\dot{B}a_2C_2H_2S_4O_{10}+4\dot{H}$, die der bei 140° getrockneten zu $\dot{B}a_2C_2H_2S_4O_{10}$. Der Wassergehalt betrug 10,4 und 10,3 p. C. (berechnet 10,37), das wasserfreie Salz enthielt:

			Berechnet.
C	3,4		3,85
H	0,7		0,64
Ba	—	49,1	49,20

Methionsaures Bleioxyd, durch Absättigung der freien Säure mit kohlensaurem Bleioxyd und langsames Erkalten der concentrirten Lösung dargestellt, scheidet sich in grossen, wasserhellen, rhombischen Prismen aus, die durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt werden, bei 100° ihr Wasser verlieren und aus $\dot{P}b_2C_2H_2S_4O_{10}+4\dot{H}$ bestehen.

Ein basisches Bleisalz scheidet sich in farblosen, schwerer löslichen Krystallen aus, wenn die Lösung des vorigen mit Bleioxydhydrat gekocht wird.

Methionsaures Kupferoxyd, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes und Kupfervitriols bereitet, krystallisirt in blauen verwitternden Prismen, $\dot{C}u_2C_2H_2S_4O_{10}+10\dot{H}$, die sich leicht in Weingeist, nicht in absolutem Alkohol lösen.

Das *Silbersalz* bildet sich beim Absättigen der kochenden Säure mit Silberoxyd und krystallisirt in dünnen Blättern, die feucht an dem Licht sich schwärzen, in Weingeist unlöslich sind und aus $\dot{A}g_2C_2H_2S_4O_{10}$ bestehen.

Das *Kalisalz* ist wasserfrei und schiesst in langen Nadeln an.

Das *Ammoniaksalz* bildet farblose Nadeln, die bei 140° keine Veränderung erleiden.

Das *Kalksalz* scheidet sich in seidenglänzenden Nadeln aus und ist in Wasser leicht löslich.

Die *Methionsäure*, aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden, ist eine farblose Flüssigkeit, die abgedampft syrupsdick ist und nach längerem Stehen über

Schwefelsäure Krystallnadeln absetzt. Diese schmecken sehr sauer, zerfliessen äusserst leicht und sind sehr beständig gegen starke Einwirkung, denn mit verdünnter Salpetersäure lässt sie sich ohne Zersetzung lange Zeit kochen. Eine Lösung von Chlorbaryum wird durch die Säure sogleich in Krystallflimmern gefällt.

Da während der Darstellung der Methionsäure die Entwicklung von Kohlensäure und schwefliger Säure bemerkbar ist, so erklärt sich die Entstehung derselben. Der Verf. vermuthet, dass der Aether zuerst in Essigsäure und diese dann in Methionsäure verwandelt werde.

Die Beziehungen der Methionsäure zur Aethyldithionsäure lassen sich durch ihre Formeln ausdrücken. Schreibt man erstere so: $C_4H_5S_2O_5\dot{H}$, dann ist letztere: $C_2H_2$2. $S_2O_5\dot{H}_2$; ertheilt man der Aethyldithionsäure die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_5S_2O_4\\H\end{matrix}\right\}O_2$, dann ist die Methionsäure $\left.\begin{matrix}C_2H_2(S_2O_4)_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$.

Dass die Methionsäure mit der von Hofmann und Buckton dargestellten Disulphometholsäure (s. ds. Journ. Bd. LXX, Hft. 8) identisch ist, wie die genannten Chemiker angeben, davon hat sich der Verf. durch Darstellung der Säure aus Acetamid und Analyse des Barytsalzes überzeugt. Letzteres krystallisirt indess, auf die eben beschriebene Art gewonnen, erst dann in der bekannten Gestalt, wenn es rein ist, und dies wurde erreicht, indem es erst in das Bleisalz und dann wieder in das Barytsalz zurück verwandelt wurde.

LXVI.

Ueber Luteolin.

Diese von Chevreul zuerst aus Wau (*Reseda luteola*) dargestellte Substanz hat Dr. F. Moldenhauer (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 180) von Neuem untersucht.

Die Darstellung desselben ist sehr mühsam und unter den verschiedenen Methoden, welche der Verf. versucht hat, scheint nachstehende die beste Ausbeute zu liefern. Man füllt 10—12 Pfund zerschnittenen Wau in eine Blase, übergiesst ihn mit 80procentigem Weingeist, kocht auf und lässt ein Paar Tage stehen. Hierauf wird abgepresst und vom Filtrat der Alkohol abdestillirt. Den heissen Rückstand giesst man sogleich in eine Schaale und verdampft zur Hälfte, worauf beim Erkalten unreines Luteolin sich abscheidet. Dieses wird abgesondert und mit concentrirtem Essig ausgekocht, worin sich Luteolin und ein anderer Farbstoff lösen, aber beim Erkalten fast vollständig wieder ausscheiden. Man trocknet die Masse unter der Luftpumpe, extrahirt mit Aether und erhält beim Verdunsten des letztern grün gefärbte Krusten von Luteolin, die durch Auflösen in Alkohol gereinigt werden. Man schüttet nämlich die alkoholische Lösung in dem Verhältniss von je 150 C. C. in 3—4 Liter Wasser, erhitzt zum Kochen, wobei sich das ausgeschiedene Luteolin wieder löst und erhält beim Abkühlen des heissen Filtrats gelbe mikroskopische Nadeln von Luteolin, die vom Auflösen in Aether an bis auf die zuletzt erwähnte Operation noch zweimal dieselbe Operation erleiden. Aus den grünen Rückständen, die nach der Extraction mit Aether verbleiben, kann durch Ausziehen mit Alkohol und Kochen der alkoholischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Schwefelsäure auf 8 Th. Wasser) noch etwas Luteolin gewonnen werden.

Das reine Luteolin ist gelb, im krystallinischen Zustande seidenglänzend und kann am besten aus heisser wässriger Lösung, die 1—2 p. C. Alkohol enthält, krystallisirt erhalten werden, und zwar in vierseitigen, strahlenförmig um ein Centrum gruppirten Nadeln. Aehnlich beschaffen ist auch das sublimirte Luteolin. Jenseits 320° C. schmilzt dasselbe zu einer schwarzbraunen Masse, jedoch unter partieller Zersetzung. Es ist geruchlos, von schwach bitterlich zusammenziehendem Geschmack, löst sich in 14000 Th. kaltem und 5000 Th. kochendem Wasser, in 37 Th. Alkohol und 625 Th. Aether. In kalten verdünnten

Säuren fast unlöslich, wird es von concentrirter Schwefelsäure mit rothgelber Farbe ziemlich leicht gelöst, durch Wasser aber wieder daraus gefällt. Concentrirte Salzsäure löst wenig, heisse Essigsäure mehr. Verdünnte Salpetersäure löst in der Wärme einen Theil Luteolin mit gelber Farbe, während der ungelöste Theil rothbraun wird; concentrirte Säure löst es leicht mit tiefrother Farbe, scheidet bei Zusatz von Wasser rothbraune Flocken aus und kochende Säure zersetzt es unter Bildung von viel Oxalsäure. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure giebt das Luteolin Ameisensäure.

In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst sich Luteolin mit dunkelgelber Farbe; auch mit andern Metalloxyden verbindet es sich und hat sonach die Eigenschaften einer schwachen Säure. Lakmus röthet es schwach; Leimlösung fällt es nicht; ein Glucosid ist es nicht. Sehr verdünnte Eisenchloridlösung färbt die wässrige Luteolinlösung grün, concentrirte braunroth.

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung für 100 Theile der Substanz, die theils bei 100° C. (a. d. e.), theils unter der Luftpumpe (b. c.) getrocknet und theils aus Schwefelsäure (a.), theils aus Essigsäure (b. c. d.), theils aus Alkohol, Aether und Wasser (e.) krystallisirt war.

	a.	b.	c.	d.	e.
C	62,50	63,00	62,77	62,72	62,89
H	3,70	4,08	3,91	3,77	3,72

Daraus lässt sich zwar die Formel $C_{40}H_{14}O_{16}$ berechnen, welche:

C	62,82
H	3,66

verlangt, aber keine Verbindung lässt sich gewinnen, welche auch nur einigermassen eine Controle für diese Formel gewährte. Die Metalloxydverbindungen, welche sich darstellen liessen, waren die mit Kali, Baryt, Kupferoxyd und Bleioxyd, alle aber liefern keine einfachen stöchiometrischen Verhältnisse, weder zu $C_{40}H_{14}O_{16}$, noch unter sich.

Der Verf. gedenkt daher seine Untersuchung nach einer andern Richtung hin fortzusetzen und hofft bessere Auskunft über die Constitution des Luteolins zu erhalten.

LXVII.

Miscellen, chemischen und physikalischen Inhalts.

Von

Prof. **Böttger.**

(A. d. Jahresbericht d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1855 — 1856.)

Wie lassen sich missfarbig gewordene silberne Gegenstände leicht wieder wie neu herstellen?

Mir ist es gelungen, *silberne* Gegenstände aller Art, welche durch die Zeit so missfarbig und durch Schwefelwasserstoffgas - Exhalationen zum Theil so angelaufen waren, dass ihre vollständige Säuberung und Reinigung auf keine Weise, selbst nicht durch den bekannten Sud der Silberarbeiter gelingen wollte, auf *elektrolytischem* Wege in einer unglaublich kurzen Zeit völlig wieder wie neu herzustellen. Zu dem Ende bringt man eine gesättigte Lösung von Borax in Wasser, oder eine Aetzkalilauge von mässiger Concentration, in heftiges Sieden, und taucht hierin die in ein siebartig durchlöchertes Gefäss von *Zink* gelegten missfarbigen Gegenstände ein. Wie durch einen Zauber sieht man da die grauen und schwarzen, grösstentheils aus einem dünnen Anfluge von Schwefelsilber bestehenden Stellen verschwinden und die Gegenstände im schönsten Silberglanze wieder hervortreten. In Ermangelung eines Zinksiebes lässt sich derselbe Zweck auch dadurch erreichen, dass man die in eine der genannten

siedenden Flüssigkeiten eingetauchten Gegenstände an verschiedenen Stellen mit einem *Zinkstäbchen berührt.*

Ueber ein neues Reagens auf Traubenzucker und Rohrzucker.

Ich habe sowohl bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte in Gotha, wie bei der in Göttingen, in einer der Sectionssitzungen für Chemie, auf ein von mir entdecktes neues Reagens auf Trauben- und Rohr-Zucker aufmerksam gemacht; da indess bis jetzt weder über die eine, noch über die andere der genannten Versammlungen ein amtlicher Bericht erschienen, so komme ich den mehrfach an mich ergangenen Aufforderungen meiner Freunde und Collegen zur Veröffentlichung desselben um so bereitwilliger entgegen, als ich mich seitdem in unzähligen Fällen von der Feinheit und Zuverlässigkeit dieses neuen Prüfungsmittels auf Zucker, besonders in Fällen von *Diabetes mellitus* zu überzeugen Gelegenheit gehabt.

Es ist bekannt, dass die Untersuchung des Harns und anderer Excrete auf einen Gehalt an Zucker bisher für den Arzt mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft war, indem immer eine gewisse Gewandtheit im Experimentiren dazu gehörte, um sowohl mittelst der sogenannten Runge'schen, wie mittelst der Trommer'schen Probe kleine Mengen von Zucker in solchen Excreten sicher zu erkennen und nachzuweisen. Da überdies, meinen Beobachtungen zufolge, auf Kupferoxydhydrat in der Trommer'schen Probe auch freie *Harnsäure* reducirend wirkt, so können selbstverständlich Fälle vorkommen, in welchen der Arzt völlig im Zweifel bleibt, ob er es mit einem zuckerhaltigen, oder zuckerfreien Harn zu thun hat. Durch mein neues Verfahren wird dagegen einem Jeden ein so sicheres und dabei so leicht in Ausführung zu bringendes Reagens an die Hand gegeben, dass ich mir im Voraus schmeichle, kein Arzt werde von jetzt an unterlassen, sich seiner in vorkommenden Fällen zu bedienen. Er wird jetzt ohne weiteres sogleich am Krankenbette die Unter-

suchung anstellen können, und dies mit einer solchen Sicherheit, Leichtigkeit und mit einer verhältnissmässig so geringen Menge Harn (ein Esslöffnl voll möchte in den meisten Fällen vollkommen ausreichen), dass er von den bisher in Anwendung gebrachten Methoden mit Freuden sich trennen wird. Das neue Reagens besteht aus *basisch salpetersaurem Wismuthoxyd* (*dem sogenannten Magisterium bismuthi*) unter gleichzeitiger Mitanwendung einer Auflösung von *kohlensaurem Natron.*

Um Harn auf einen Zuckergehalt zu prüfen, schüttet man ihn in ein Reagensglas, *fügt dazu ein gleiches Volumen einer Auflösung von kohlensaurem Natron* (*aus 3 Gewichtstheilen Wasser und 1 Gewichtstheil krystallisirtem kohlensauren Natron bereitet*), *sodann eine Messerspitze voll basisch salpetersaures Wismuthoxyd, und erhitzt das Ganze zum Sieden.* Zeigt das schneeweisse Wismuthsalz nach dem Sieden die geringste *Schwärzung* oder *Graufärbung*, so ist das Vorhandensein von Harnzucker auf das Bestimmteste angezeigt, indem ich gefunden, dass ausser Traubenzucker kein im Harn sonst vorkommender Stoff, organischer wie unorganischer Natur, die Eigenschaft hat, jenes Wismuthsalz bis zum Wismuthsuboxyd oder gar zu Wismuthmetall zu desoxydiren. Da nun überdies vollkommen reiner Candiszucker keine ähnliche Reaction zu Wege bringt, so hat man in diesem neuen Reagens zugleich auch ein ganz vortreffliches Mittel, um jede Spur *Traubenzucker im Rohrzucker* zu entdecken.

Ueber das Verhalten verschiedener Stoffe zu geschmolzenem reinen chlorsauren Kali.

Meinen Beobachtungen zufolge ist das reine geschmolzene chlorsaure Kali ein ganz vortreffliches Reagens auf *Mangan*, besonders wenn solches in *organischen Stoffen* vorkommt, mag dasselbe darin in was immer für einem Oxydations- oder anderen Zustande enthalten sein. Die Anwesenheit der geringsten, kaum wägbaren Spur davon giebt sich nämlich, selbst wenn nur ein kleines, etwa

erbsengrosses Stück eines auf Mangan zu prüfenden organischen Körpers auf das Niveau einer kleinen Quantität von in einem Reagensglase in Fluss gebrachtem chlorsauren Kali geworfen, respective verbrannt wird, dadurch sogleich kund, dass nach erfolgter Verbrennung des Körpers die *völlig erkaltete Salzmasse*, in Folge der Bildung von übermangansaurem Kali, mehr oder weniger *rosaroth* oder *pfirsichblüthfarben* erscheint. Um die Gewissheit zu haben, dass das als Reagens angewandte chlorsaure Kali völlig frei von Mangan sei (denn das gewöhnliche im Handel vorkommende Salz ist fast durchgehends manganhaltig), braucht man nur eine kleine Quantität davon (etwa 1 Drachme) in einem Reagensglase in Fluss zu bringen und dann einige Partikelchen *reine* (*aus völlig ungefärbtem Candiszucker bereitete*) *Kohle* dazu zu werfen, respective zu verbrennen. Bleibt hierbei das Salz nach dem Erkalten völlig schneeweiss, so erscheint es zu dem hier in Rede stehenden Zwecke geeignet, zeigt es sich dagegen schwach rosaroth gefärbt, so enthielt es schon von Hause aus Spuren von Mangan und ist alsdann zu verwerfen.

Hat man das reine chlorsaure Kali in einem etwas weiten Reagensglase durch Unterstellen einer gewöhnlichen Weingeistlampe so weit erhitzt, dass es durch und durch in Fluss gerathen, und eben anfängt, Sauerstoffgas zu entwickeln, und man wirft nun eine kleine Quantität einer der nachfolgenden Stoffe hinzu, so erhält man folgende Resultate: *Kohle* von *Buchen-* und *Buxbaumholz*, desgleichen kleine Stückchen *Korkholz* verbrennen, unter Auf- und Abhüpfen, mit einem intensiven Lichte, und hinterlassen eine röthlich gefärbte Salzmasse, während einige Sorten *Fichten-* und *Tannenholz*, auf gleiche Weise behandelt, die Salzmasse nach dem Erkalten vollkommen ungefärbt hinterlassen.

Einige Sorten *Graphit*, demselben Versuche unterworfen, zeigten sich manganhaltig.

Weinstein und *Weinsäure* verbrennen unter Ausstrahlung von violettem Lichte; die geprüften Sorten erwiesen sich frei von Mangan.

Oxalsäure entzündet sich, wie vorauszusehen war, nicht

Eisenoxyd verwandelt sich nicht in eisensaures Kali, es bleibt völlig unverändert und bewirkt nur eine stürmischere Entwickelung von Sauerstoffgas; *Eisenoxydul* entzündet sich und verbrennt zu Eisenoxyd.

Erbsengrosse Stückchen von gewöhnlichem Stangenschwefel verbrennen mit höchst intensivem weissen Lichte zu schwefelsaurem Kali; *Phosphoroxyd* desgleichen, zu phosphorsaurem Kali.

Phosphor darf nur in etwa *nadelknopfgrossen* Stückchen, dabei in vollkommen trocknem Zustande und immer nur mit Vorsicht verbrannt werden, die Verbrennung geht unter Ausstrahlung eines höchst intensiven weissen Lichtes vor statten.

Staubförmiges Antimon verbrennt unter Funkensprühen.

Limatura ferri brennt, falls das chlorsaure Kali bereits so weit erhitzt worden, dass die Entwickelung des Sauerstoffgases etwas stürmisch zu werden beginnt, mit schönem Lichte ab, es bilden sich glühende Kügelchen von Oxydul-Oxyd, welche meist den Boden des Reagensglases durchbohren, weshalb einige Vorsicht anzurathen.

Metallisches Arsenik verbrennt, unter Verbreitung eines intensiven weissen Lichtes, zu arseniksaurem Kali.

Wismuthstaub entzündet sich nicht, verwandelt sich aber nach und nach in Wismuthoxyd.

Weisser Candiszucker verbrennt mit überaus prächtig violett gefärbtem, zuletzt weissem Lichte.

Geraspeltes Blei verhält sich indifferent; *kohlensaures Bleioxyd* wird zu Bleisuperoxyd.

Platinschwarz und feines *Schwammplatin* verbrennen unter ganz schwachem Funkensprühen.

Stanniolstückchen verbrennen schwierig, unter kaum sichtbarem Funkensprühen, und auch nur dann, wenn die Sauerstoffgas-Entwicklung bereits etwas stürmisch zu werden beginnt, zu Oxyd; eben so verhält sich *Zinkstaub*, desgleichen *Silberstaub* (echte Silberbronce).

Feinster *Kupferstaub* (echte Kupferbronce) verbrennt lebhaft zu Oxyd; desgleichen sehr lebhaft unechte *Goldbronce* (eine Legirung von Kupfer und Zink).

Pariserblau verbrennt mit starkem, schön violettem Lichte, unter Hinterlassung von Eisenoxyd.

Krystallisirte *Gallussäure* verpufft heftig, unter starker Lichtausstrahlung, weshalb grosse Vorsicht nöthig.

Indigo verbrennt mit einem höchst intensiven weissen Lichte.

Einige Sorten von im Handel vorkommendem *Jod* hinterliessen nach dem Verbrennen eine schwach röthlich gefärbte Salzmasse, sie waren mithin manganhaltig.

Schwarzes *Schwefelantimon* in Pulvergestalt verbrennt ruhig mit gelblich weissem Lichte.

Trocknes *Campecheholzextract* verbrennt mit sehr intensivem Lichte, desgleichen *Gummigutt*, unter Ausscheidung eines schwarzen Rauches.

Caoutchouc verbrennt, sobald die Sauerstoffgas-Entwicklung einigermassen stark zu werden beginnt, mit einem höchst intensiven Lichte und unter sehr grosser Wärmeentwicklung, so dass der Boden des Reagensglases nicht selten durchschmilzt.

Theeblätter hinterlassen nach dem Verbrennen das Salz ziemlich stark geröthet, enthalten mithin Mangan.

Ueber die Darstellung eines reinen Eisenamalgams und das Verhalten des Eisens und Zinks zu einigen Chloriden.

Es ist bekannt, dass, wenn man ungefähr 4 Gewichtstheile krystallisirtes Quecksilberchlorid mit 1 Gewichtstheil fein zertheiltem Eisen (der sogenannten *limatura ferri* der Officinen) in einem Porcellanmörser innig zusammenreibt, und dem Gemische sodann, unter stetem Umrühren, 2 Gewichtstheile kalten Wassers (oder Weingeist) hinzufügt, *das Ganze ins heftigste Sieden geräth.* Hiebei bildet sich Eisenchlorür, Calomel und etwas Eisenamalgam. Dieses interessante Verhalten der genannten Stoffe benutzte ich schon seit Jahren zur Bereitung eines vollkommen reinen Eisenamalgams für verschiedene physikalische Zwecke. Man war bekanntlich bisher fast allgemein der Ansicht, eine

Verbindung von Eisen mit Quecksilber könne nur dann wirklich zu Stande gebracht werden, wenn beiden Metallen gleichzeitig eine geringe Menge eines stark elektropositiven Metalles, wie Zink, Kalium, Natrium u. s. w. beigemischt werde. Dem ist nun, meinen Beobachtungen zufolge, nicht so. Fügt man nämlich dem oben genannten Gemische von Sublimat und *limatura ferri*, nach dem Ueberschütten mit Wasser, in dem Augenblicke, wo das Ganze anfängt, sich heftig zu erhitzen, noch ein wenig metallisches Quecksilber hinzu und rührt alles tüchtig durcheinander, so resultirt ein Eisenamalgam, welches, wie schon aus dem Fernhalten jedes anderen Metalles oder Metallsalzes bei dessen Anfertigung zu entnehmen ist, durchaus nichts Fremdartiges enthält, und von einem Magnete stark angezogen wird.

Das beste Verhältniss zur Erzeugung dieses Eisenamalgams dürfte folgendes sein: 1 Gewichtstheil *limatura ferri*, 2 Gewichtstheile krystallisirtes Quecksilberchlorid und 2 Gewichtstheile Wasser, unter Hinzufügung einiger Tropfen Quecksilber. Reibt man 1 Gewichtstheil Zinkfeilstaub mit 4 Gewichtstheilen Quecksilberchlorid und 2 Gewichthth. Wasser zusammen, so gewinnt man, während das Gemisch sich gleichfalls stark erhitzt, Zinkamalgam.

Mengt man wasserfreies Kupferchlorür oder Kupferchlorid mit *limatura ferri*, und benetzt das Gemisch mit Wasser, so erfolgt gleichfalls ein heftiges Aufsieden unter Reduction höchst fein zertheilten Kupfers. Zink- oder Eisenstaub mit den trockenen Chloriden von Platin, Palladium, Wismuth und Antimon gemengt und hierauf mit Wasser benetzt, erzeugt gleichfalls ein heftiges Aufsieden des Gemisches, desgleichen wenn einer sehr concentrirten Eisenchloridlösung so viel Zinkstaub beigemischt wird, dass beim Umrühren eine breiartige Masse entsteht.

Bereitung eines schönen carmoisinroth gefärbten Antimonzinnobers.

Man fügt in einer Porcellanschale zu 1 Gewichtstheil officinellen Chlorantimons von 1,35 spec. Gewicht eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron (bestehend aus $1^1/_2$ Gewichtstheilen des Natronsalzes und 3 Gewichtstheilen Wasser), erhitzt langsam, unter fortwährendem Umrühren, bis aus der Flüssigkeit sich nichts mehr abscheiden will. Man erhält so eine Schwefelantimonverbindung von ausserordentlich schön carmoisinrother Farbe, muss aber Sorge tragen, dass vor dem Aussüssen derselben auf dem Filter die anhängende Mutterlauge möglichst abtropfe und der Zinnober dann *nicht mit Wasser* zusammengebracht werde, weil durch das in der Mutterlauge noch anwesende Chlorantimon leicht, in Folge der Bildung von Algarothpulver, eine Verunreinigung des Zinnobers .stattfinden könnte. Man süsst daher das Präparat am vortheilhaftesten die ersten Male mit ganz verdünnter Essigsäure, und erst zuletzt mit Wasser aus.

Kocht man den Antimonzinnober mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron, so verwandelt er sich in Kermes. Durch die Behandlung mit Essigsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure, Ameisensäure, Borsäure, Citronensäure, Weinsäure, mit 8fach verdünnter Schwefelsäure, desgleichen mit einer Auflösung von saurem oxalsauren Kali und von unterschwefligsaurem Natron, wird er weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen, ja er scheint sogar bei der Behandlung mit den genannten Stoffen an Farbenintensität noch zu gewinnen; dagegen wird er von Salzsäure, desgleichen von Salpetersäure von 1,2 spec. Gewicht mit Leichtigkeit zersetzt, eben so in der Wärme von Chromsäure. Aetzammoniak löst ihn unvollständig auf, dagegen wird er in der Wärme von Kali- und Natronlösung mit Leichtigkeit vollständig gelöst, eine Flüssigkeit bildend, deren man sich in geeigneten Fällen zur *Schwärzung von polirten kupfernen Gegenständen* mit Vortheil wird bedienen können.

Ueber eine neue, vollkommen gefahrlose Bereitungsweise von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Der Phosphor, obwohl der Classe der Metalloide anehörend und als vollkommener Nichtleiter der Elektricität ekannt, zeigt dessenungeachtet in seinem Verhalten zu ewissen Metallsalzlösungen ein so ausserordentlich starkes eductionsvermögen, dass man beinahe versucht werden öchte, ihn zu den Elektricitätsleitern zu rechnen, begabt it Eigenschaften, die wir, wie z. B. beim Zink und Eisen, ıher nur bei stark elektropositiven Metallen zu finden wohnt waren. Gedenken wir nur der Eigenschaft, sich nitten einer Goldchloridlösung in verhältnissmässig rzer Zeit auf seiner ganzen Oberfläche mit einer rein :tallischen, spiegelglänzenden, nicht selten *liniendicken* hicht Goldes zu bekleiden. Es ist in der That etwas nz Leichtes, durch Einlegen von aus Phosphor ge·mten Gegenständen in eine concentrirte Lösung von ›ldchlorid dieselben in wenig Tagen so stark und dauerft zu vergolden, dass ein solches Verfahren in manchen .llen vielleicht mit Vortheil wird benutzt werden können, a Schmucksachen aller Art, gleich galvanoplastisch erugten Relieffiguren, in der allerkürzesten Zeit und mit rhältnissmässig geringen Kosten zu gewinnen. Man hat .bei nur nöthig, den als Kern gedienten Phosphor, nach:m der Goldüberzug eine hinreichende Dicke erlangt hat, ırch schwaches Erwärmen unter Wasser und durch nach:riges schliessliches Behandeln mit Schwefelkohlenstoff ıs der Goldhülle zu entfernen.

Nicht minder bekannt ist die Eigenschaft des Phoshors, aus Kupfersalzen regulinisches, festzusammenhänendes Kupfer mit Leichtigkeit abzuscheiden. Meines /issens hat aber bis jetzt noch Niemand versucht, das 'erhalten des Phosphors zu Salzsolutionen, insbesondere ı Kupfersalzen, *in der Siedhitze* näher zu studiren. Eine ›lche Untersuchung gab mir bereits vor Jahren schon eranlassung zur Entdeckung einer neuen, besonders in ıeoretischer Beziehung höchst interessanten, völlig ge-

fahrlosen und überaus leichten Bereitungsweise von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgase. Ueberschüttet man nämlich in einer gewöhnlichen Porcellanschale wohlgereinigten, d. h. durch Behandeln einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppelt chromsaurem Kali, seines weissen Ueberzugs beraubten, Phosphor mit einer concentrirten Lösung von Kupfervitriol, und erhitzt dann über einer gewöhnlichen Spirituslampe den Inhalt der Schale bis nahe zum Kochen, so gewahrt man Folgendes: Zuerst sieht man metallisches Kupfer sich abscheiden, kurze Zeit darauf verändert sich die Farbe des Kupfer-Phosphorgemisches und die darüber stehende Flüssigkeit erscheint wasserhell und ungefärbt. Wiederholt man nun das Kochen mit erneuerten Kupfervitriollösungen, indem man von Zeit zu Zeit den immer dunkler gefärbt werdenden Niederschlag mit einem Pistill *tüchtig zerrührt*, um den Phosphor, besonders die noch von Kupfer eingehüllten Partikelchen, auf die Kupfervitriollösung gehörig einwirken lassen zu können, so tritt endlich ein Zeitpunkt ein, wo aller Phosphor in ein schmutzig grauschwarz aussehendes Pulver verwandelt ist. Süsst man dieses Pulver auf einem Filter auch noch so lange aus, so zeigt es dessenungeachtet bei näherer Prüfung eine *saure* Reaction; bringt man es schliesslich, nach oft wiederholtem Aussüssen, schnell zwischen mehrfach zusammengelegte Lagen von Fliesspapier, befreit es hierauf mittelst einer Presse von der noch anhängenden Feuchtigkeit und setzt es in einem solchen halbtrocknen Zustande den directen Sonnenstrahlen während eines warmen Sommertages, oder überhaupt einer Temperatur von circa 30 bis 36° R. einige Minuten lang aus, so sieht man es, unter allmählicher Annahme einer olivengrünen Farbe, *oft von selbst sich entzünden*. Dieses ursprünglich schmutzig grauschwarz aussehende, ungemein leicht sich höher oxydirende Pulver ist ein Gemisch von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd; es hat in schwach befeuchtetem Zustande einen faden, erdigen Geruch. Behandelt man es in der Siedhitze anhaltend mit einer durch etwas Schwefelsäure angesäuerten Lösung von doppelt chromsaurem Kali, so sieht man die darüber stehende

Flüssigkeit sich nach und nach intensiv dunkelgrün färben*), während *reines grauschwarz* aussehendes *Phosphorkupfer* unangegriffen zurückbleibt.

Dieses reine Phosphorkupfer lässt sich sehr leicht, ohne sich zu säuern, aussüssen. Die ungefärbte, sehr saure, wasserhelle Flüssigkeit, welche nach der Behandlung einer Kupfervitriollösung mit Phosphor zurückbleibt, besteht lediglich aus Schwefelsäure, phosphoriger Säure und etwas Phosphorsäure.

Ganz analog dem schwefelsauren Kupferoxyd verhält sich das neutrale essigsaure Kupferoxyd bei der Behandlung mit Phosphor in der Siedhitze, nur dass bei letzterem Salze allemal zu Anfang der Reaction sich etwas unlösliches phosphorsaures Kupferoxyd abscheidet; da indess gleichzeitig Essigsäure in Freiheit tritt, so verschwindet der Niederschlag bald wieder und man erhält bei öfterer Erneuerung jenes Kupfersalzes schliesslich ebenfalls ein schmutzig grauschwarz aussehendes Gemisch von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd. Bei einer gleichen Behandlung von Phosphor mit einer Auflösung von Kupferchlorid sieht man *kein* Phosphorkupfer entstehen, sondern das Chlorid wird gänzlich in Kupferchlorür übergeführt.

Kocht man das reine Phosphorkupfer anhaltend mit Salzsäure, so löst sich ein geringer Theil davon auf, unter Entwickelung nicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgases und Bildung von Kupferchlorür, aus welchem ein Ueberschuss von Kali gelbes Kupferoxydulhydrat abscheidet. Schüttelt man das Phosphormetall mit Wasser und Jod, so erhitzt sich das Gemisch sehr stark, das Phosphorkupfer verwandelt sich in weisses Kupferjodür und die abfiltrirte

---

*) Aus der dunkelgrünen Lösung schiesst in der Kälte zuerst schwefelsaures Kupferoxydkali an, das man aber kaum als solches erkennen würde, wenn man es nicht durch ein oder zweimaliges Umkrystallisiren von dem mechanisch eingeschlossenen phosphorsauren Chromoxyd befreite. Aus der Mutterlauge erhält man dann späterhin noch Chromalaun, und zuletzt resultirt nichts weiter als unkrystallisirbares saures phosphorsaures Chromoxyd.

ungefärbte, wasserhelle Flüssigkeit erweist sich als ein Gemisch von Jodwasserstoffsäure und Phosphorsäure. Reibt man gleiche Gewichtstheile reines Phosphorkupfer mit chlorsaurem Kali zusammen, was ohne alle Gefahr zu bewerkstelligen ist, wickelt das Gemisch in Papier und schlägt mit einem Hammer stark darauf, so explodirt es nicht, sondern entzündet sich ganz ruhig und ohne Knall.

Um die Zusammensetzung dieses Phosphorkupfers zu ermitteln, verwandelte ich dasselbe, unter Behandlung mit Salzsäure und einigen Tropfen Salpetersäure in Kupferchlorid, kochte dies mit destillirtem Zink, bis die Flüssigkeit vollkommen wasserhell und ungefärbt erschien, süsste das reducirte Kupfer gehörig aus, trocknete es, brachte es alsdann in eine Kugelröhre und leitete, während der Erhitzung derselben, einen Strom getrockneten Wasserstoffgases darüber; ich erhielt hierbei aus 4,62 Grm. Phosphorkupfer 3,45 Grm. Kupfer.

Es besteht mithin aus:

		Berechnet.	Gefunden.
3Cu =	96	75,35	74,67
P =	31,5	24,65	25,33
	127,4	100,00	100,00

Dieses reine, auf nassem Wege bereitete Drittel-Phosphorkupfer sowohl, wie das oben erwähnte Gemisch von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd hat nun, meinen Beobachtungen zufolge, die merkwürdige Eigenschaft, sich beim Ueberschütten von ganz fein gepulvertem *Cyankalium* (Liebig's Salz) und schwachem Benetzen mit Wasser, augenblicklich, unter Entwicklung leicht entzündlichen Phosphorwasserstoffgases, bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen; dasselbe giebt mithin ein bequemes Mittel an die Hand, sich dieses Gas in grösserer Menge, auf eine völlig gefahrlose und leichte Weise zu bereiten, man braucht zu diesem Zwecke nämlich nur eine Kupfervitriollösung in der Siedhitze vollständig durch Phosphor zu zersetzen, und das dabei resultirende feuchte grauschwarze Pulver (ein Gemisch von Phosphorkupfer und basisch phosphorsaurem Kupferoxyd, welches unter

Wasser aufbewahrt zu Phosphorwasserstoffgasentwickelungen stets vorräthig gehalten werden kann) in irgend einem passenden Gefässe mit fein gepulvertem Cyankalium in Contact zu bringen. Die Entwickelung des Gases beginnt augenblicklich, jedes Gasbläschen entzündet sich, an die Luft tretend, unter Verbreitung des bekannten ringförmigen Nebels, und in der resultirenden Flüssigkeit lässt sich, nach völliger Zersetzung des Gemisches, Kaliumkupfercyanür und cyansaures Kali nachweisen. Sonderbar dass bei Aufeinanderwirkung von *Phosphorkupfer* und *Aetzkali* oder *Aetznatron keine Phosphorwasserstoffgasentwicklung* eintritt. Benetzt man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium, statt mit Wasser, mit 80procentigem Alkohol, so entwickelt sich ein nicht von selbst sich entzündendes Phosphorwasserstoffgas. Ueberdeckt man ein Schälchen, worin diese Gasentwickelung eingeleitet und unterhalten wird, mit einem Blatt Papier, welches mit einer Höllensteinlösung beschrieben worden, so treten die Schriftzüge, selbst wenn sie bereits auf dem Papier völlig eingetrocknet waren, blitzesschnell in schöner intensiv schwarzer Farbe hervor. Diese schwarzen, aus Phosphorsilber bestehenden Schriftzüge können gewissermassen als unvertilgbar gelten, indem sie der Einwirkung von in Wasser gelöstem Cyankalium, Aetzkali, von Chlorkalksolution, desgleichen der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, Oxalsäure u. s. w. vollkommen widerstehen. In der Galvanoplastik wird man, da Phosphorsilber ein ausgezeichnet guter Elektricitätsleiter ist, zur Leitendmachung zarter, nicht leitender Gegenstände, wie Blätter, Blumen, Käfer u. dgl. dieses Verhalten einer Höllensteinlösung zu nicht entzündlichem Phosphorwasserstoffgase vielfach benutzen können.

Kocht man *amorphenPhosphor*, auch noch so anhaltend, mit einer gesättigten Kupfervitriollösung, so verwandelt er sich doch nur *scheinbar* in Phosphorkupfer; jedes Partikelchen umkleidet sich nämlich mit einer *unendlich dünnen Hülle* von schwärzlich grauem Phosphorkupfer (wohl nur in Folge von Spuren beigemengten krystallinischen Phosphors), während das Innere, selbst des kleinsten Partikelchens,

unveränderter amorpher Phosphor bleibt. Man findet dies leicht, indem man das zarte schwärzlich graue Pulver mit Salzsäure überschüttet, dann einige Tropfen Salpetersäure zusetzt und erhitzt; sobald unter Entwickelung salpetrigsaurer Dämpfe ein Angriff erfolgt, sieht man augenblicklich die schwärzliche Farbe des Pulvers in eine granatrothe sich verwandeln. Wenn man nun, sobald dieser Zeitpunkt eingetreten, das Ganze mit einer grösseren Menge Wasser überschüttet, um einem ferneren Angriffe des Pulvers vorzubeugen, es dann aussüsst und trocknet, so ergiebt sich aus seinem näheren Verhalten zu anderen Körpern, z. B. zu chlorsaurem Kali, womit es beim noch so leisen Zusammenreiben aufs heftigste detonirt etc.. dass es unveränderter amorpher Phosphor ist. Eine Behandlung des fabrikmässig dargestellten amorphen Phosphors mit einer Kupfervitriollösung in der Wärme dürfte vielleicht geeignet sein, demselben jede Spur beigemischten krystallinischen Phosphors zu entziehen, ihn auf diese Weise vor Säuerung zu schützen und ihn somit in einen *völlig gefahrlosen* Handelsartikel zu verwandeln. Bei Behandlung des gewöhnlichen Phosphors mit anderen Salzsolutionen in der Siedhitze habe ich folgende Beobachtungen gemacht. Kocht man anhaltend eine gesättigte Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit Phosphor, so entsteht *kein* Phosphornickel, sondern der Phosphor erscheint nur auf seiner Oberfläche schwärzlich grau angelaufen, von einer Spur reducirten Nickels; mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul gekocht, färbt sich der Phosphor gar nicht, sondern bleibt völlig unverändert, desgleichen bei der Behandlung einer Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul, schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Eisenoxyd. Unter einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd färbt sich der Phosphor in der Siedhitze schwach grau, jedoch ohne sich in Phosphorblei zu verwandeln. Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt beim Kochen und öfteren Erneuern der Silbersolution (um das entstehende Produkt vor der stets frei werdenden Salpetersäure zu schützen) mit Phosphor schwarzes Phosphorsilber, welches jedoch, ähnlich wie Phosphorkupfer, mit Cyankali

handelt, *kein* Phosphorwasserstoffgas in Freiheit treten ist. Auflösungen von Chromoxydsalzen, Antimon-, Zink- d Cadmiumsalzen werden beim Kochen mit Phosphor cht zersetzt.

LXIX.

Notizen.

1) *Ueber Gleichartigkeit der Lösungen.*

Die Frage, ob die Lösungen eine an ihren verschiedenen Stellen gleichmässige Zusammensetzung haben und halten, wenn sie ursprünglich ganz homogen waren, ist n Beudant (*Ann. de Chim. et Phys. VIII*, 15) und Bischof ehrb. d. chem. u. phys. Geologie II, 1712) einerseits und n Gay-Lussac (*Ann. de Chim. et Phys. XI*, 305) andererseits entgegengesetzten Sinne beantwortet. Dr. A. Lieben nn. d. Phem. u. Pharm. CI, 77) hat daher durch neue ersuche einen Beitrag zur Lösung dieser Frage gegeben, d zwar sowohl bezüglich der Lösung eines Salzes, als r eines Gases.

Eine Glasröhre von circa 7 F. Länge und $^3/_4$—$^5/_4$ Zoll nerem Durchmesser wurde mit einer vorher tüchtig umschüttelten Lösung reinen Chlornatriums gefüllt, an iden Enden zugeschmolzen und vom 15. Januar bis . Mai 1856 in einem wenig betretenen Keller vertikal fgehängt. Nach dieser Zeit öffnete man die Röhre, ss ihren Inhalt in fünf verschiedene Gefässe, von denen des ungefähr $^1/_5$ der ganzen Masse erhielt, ausfliessen, d bestimmte mittelst Silberlösung den Gehalt jedes heils an Chlornatrium. Das Resultat aus den Analysen gab, dass in jedem Antheil der Lösung der procentige ehalt an Chlornatrium derselbe war, dass also in homonen, ruhig stehenden Lösungen ein Niedersinken von lztheilen in die unteren Schichten nicht eintritt.

Am 28. Januar wurde eine $5^1/_2$ F. lange Glasröhre von $1^1/_6$ Zoll innerm Durchmesser mit einer verdünnten Lösung von schwefliger Säure in ausgekochtem Wasser gefüllt, welche vorher tüchtig umgeschüttelt war. Die Röhre war völlig angefüllt und zugeschmolzen, so dass keine Luft darin war, und wurde wie im vorigen Versuche aufgehangen. Am 19. Mai öffnete man dieselbe und liess durch ein über die Oeffnung gezogenes Kautschuckrohr, weches beliebig geschlossen werden konnte, den Inhalt der Röhre in sechs Kolben von bekannter Capacität fliessen. Die Ermittelung der schwefligen Säure in den einzelnen Parthieen geschah sogleich mittelst Jodlösung und führte zu dem Resultat, dass auch in dieser Lösung keine ungleich gesättigten Schichten vorhanden waren.

---

2) *Ueber Ozon.*

Gegen die von Andrews aufgestellte Ansicht über die Identität des durch Wasserelektrolyse gewonnenen Ozons mit dem activen Sauerstoff (s. dies. Journ. LXVII, p. 494) wendet M Baumert (Pogg. Ann. XCIX, p. 88) ein, dass die Versuche Andrews' fehlerhaft angestellt seien. Denn es lässt sich direct nachweisen, dass eine mit Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung nicht nur durch Ozon, sondern auch durch gewöhnlichen Sauerstoff sofort Jod ausscheiden lässt. Es wurde elektrolytisch entwickelter Sauerstoff erst durch eine blosse Jodkaliumlösung vom Ozon befreit, hierauf durch eine ebenfalls reine Jodkaliumlösung und dann durch eine mit Salzsäure versetzte Jodkaliumlösung geleitet und in letzterer wurde eine weit grössere Menge Jod in Freiheit gesetzt, als in ersterer, während im mittleren Apparat kein Jod sich ausschied. Daraus ergiebt sich, dass, indem Andrews aus dem überhaupt in einer und derselben Lösung frei gewordenen Jod die äquivalente Menge Ozon berechnete und diese mit der Gewichtszunahme des Apparats gleich gross ausfiel, in seinem Versuch die durch Ozon frei gemachte Jodmenge äusserst klein, die durch gewöhnlichen Sauerstoff

frei gemachte aber sehr überwiegend gewesen sein muss, wie sich dies auch in den directen Versuchen des Verf. herausstellte. Denn während im ersten Apparat das Ozon 0,0043 Grm. Jod frei machte, setzte das Sauerstoffgas im dritten Apparat 0,012 Grm. in Freiheit.

Auf gleiche Art hat auch experimentell der Verf. die Quelle der reichen Kohlensäureentwicklung in Andrews' Versuchen ermittelt. Sie beruht in der Methode, die elektrolytischen Gase durch ein Stück thierischer Blase von einander zu trennen. Kommt das Ozon mit irgend welcher organischer Substanz in Berührung, so oxydirt es diese unter Kohlensäureentwicklung.

---

3) *Ueber Phosphorstickstoff.*

Wenn Fünffach-Schwefelphosphor, der sich gefahrlos durch Zusammenschmelzen von amorphem Phosphor mit Schwefel bereiten lässt, nach Dr. Pauli (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 41) mit überschüssigem Salmiak innig verrieben und das Gemenge in einer Retorte geglüht wird, so entweicht erst Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff, später Schwefelammonium. Der Retortenrückstand wird in neuen Gefässen so oft wiederholt unter Abschluss der Luft geglüht, als er noch Salmiak abgiebt, und besteht schliesslich in einem schwach gelblichen oder weissen, sehr leichten Pulver, welches in Wasser und rauchender Salpetersäure unlöslich ist, mit schmelzendem Aetzkali Ammoniak und in trocknem Schwefelwasserstoff geglüht Schwefelphosphor und Ammoniak, eben so mit schmelzendem Zink in Berührung Ammoniak giebt. Die Analyse ergab als procentige Zusammensetzung im Mittel:

		Berechnet nach	
Phosphor	51,88	P	51,96
Stickstoff		N_2	46,39
Wasserstoff	1,49	H	1,65

Demnach ist dieser Phosphorstickstoff eine Verbindung, die vielleicht durch $PN_3 + PNH_2$ auszudrücken wäre.

Die Entstehung dieser Verbindung geht so vor sich:

$3 . NH_4Cl$ und $PS_5 = PN_2H, 4HS, 3HCl$ und NH_4S.

Man erhält sie übrigens auch sowohl durch wiederholtes Glühen von amorphem Phosphor mit überschüssigem Schwefel und Salmiak, als auch durch gleiche Behandlung eines Gemenges von Phosphorcalcium mit Schwefel und Salmiak. Aber die oben angegebene Bereitungsart ist die vortheilhafteste.

---

4) *Zweifach-chromsaures Kupferoxyd.*

Wenn man nach Franz Droege (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, pag. 39) Kupferoxydhydrat mit einer nach Fritzsche's Methode dargestellten und einmal umkrystallisirten Chromsäure in concentrirter Lösung übergiesst, so bleibt ein rothbraunes Pulver zurück und eine braune Lösung bildet sich. Diese giebt, durch Asbest filtrirt, beim Verdampfen über Schwefelsäure zuerst die grünen Krystalle, welche auch Kopp erhielt und aus Kupfervitriol bestehen, und darnach braunschwarze Krystallnadeln neben dem rothbraunen Pulver. Die braunschwarzen Krystalle lösen sich leicht in Wasser und scheiden sich beim Verdampfen wieder daraus ab; sie sind $\dot{C}u\ddot{C}r_2 + 2\dot{H}$ und bestehen in 100 Theilen aus:

					Berechn.
$\dot{C}u$	25,34	25,02	—	—	24,9
$\ddot{C}r$	63,74	63,86	—	—	63,8
$\dot{H}$	—	—	11,95	11,99	11,12

Die Krystalle sind sehr zerfliesslich, lösen sich in Alkohol und in Ammoniak mit grüner Farbe, sie verlieren bei 100° all ihr Wasser und beim Glühen Sauerstoff. Ihre wässrige Lösung setzt im Kochen viel von dem unlöslichen braunrothen Salz ab, welches der Verf. für viertelchromsaures Kupferoxyd hält.

LXIX.

Ueber das Stibmethäthylium und seine Verbindungen.

Von

Dr. **Siegfried Friedländer.**

Schon durch die Arbeiten Landolt's über das Stibethylium*) und durch die Löwig's über das Stibäthyum**) war die Analogie dieser Verbindungen mit dem mmonium insoweit festgestellt worden, dass man mit cherheit vorausbestimmen konnte, es würden die Radikale r Aethergruppe in diesen Verbindungen sich durch Wasrstoff eben so ersetzen lassen oder sich gegenseitig vereten können, als es geglückt war, die Wasserstoffatome s Ammonium durch Methyl, Aethyl etc. zu substituiren. ie Untersuchungen Merck's erwiesen diese Voraustzung als vollkommen richtig. Ihm gelang es, diejenige erbindung des Stibäthylium darzustellen, in welcher ein tom Wasserstoff ein Atom Aethyl vertritt und welche so der Formel $St\begin{cases}Ae_3\\H\end{cases}$ entspricht***).

Da nun der Wasserstoff als das erste Glied der Aethylruppe betrachtet werden kann, so forderte mich Herr rof. Löwig auf, die Untersuchungen Merck's in der Weise fortzusetzen, dass ich es versuchte, in dem Stibthylium ein Atom Aethyl durch die andern Glieder der thylreihe und zwar zuerst durch das dem Wasserstoff unächst folgende, durch das Methyl, zu ersetzen.

Die Darstellung dieser Verbindung, welche Stibmeththylium genannt wurde, gelang ohne Schwierigkeiten, und ie Resultate, welche ihre Untersuchung ergab, bilden den egenstand dieser Abhandlung.

*) Dies. Journ. LVII, p. 129 ff.
**) Ebend. LXIV, p. 415 ff.
***) Ebend. LXVI, p. 66 ff.

Jodstibmethäthylium.

Das Jodstibmethäthylium ist die Verbindung, welche das Material zur Darstellung aller folgenden liefert. Sie bildet sich direct durch Einwirkung von Jodmethyl auf Stibäthyl bei gelinder Wärme.

Das Stibäthyl wurde auf die jetzt schon mehrfach beschriebene Weise aus Antimonkalium dargestellt, auf welches man Jodäthyl einwirken liess. Hierbei ist es von besonderer Wichtigkeit, dass das Stibäthyl kein Jodäthyl mehr enthalte, weil sich sonst auch Jodstibäthylium bildet, man muss es deshalb noch ein Mal über Antimonkalium rectificiren.

Das Jodmethyl, durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Phosphor auf Methylgeist erhalten, braucht nicht wasserfrei zu sein.

Zur Darstellung der Verbindung nun wird das Stibäthyl mit Wasser in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gebracht und Jodmethyl in kleinen Portionen zugesetzt. Sobald die Mischung in lauem Wasser, welches den Siedepunkt des Jodmethyls (43° C.) natürlich nicht übersteigen darf, erwärmt wird, entsteht eine Trübung der Flüssigkeit, welche beim Umschütteln sofort verschwindet, weil das in Stibäthyl unlösliche Jodstibmethäthylium sich in Wasser sehr leicht löst. Man setzt nun Jodmethyl so lange hinzu, bis der Geruch nach Stibäthyl verschwindet und kann dann die Operation von Neuem beginnen. Verfährt man hierbei vorsichtig, so kann man die Bildung von Stibäthyloxyd vollkommen verhüten.

Die über dem zurückbleibenden Jodmethyl stehende Flüssigkeit, welche das gebildete Jodstibmethäthylium gelöst enthält, wird mit der Pipette abgezogen und im Wasserbade langsam abgedampft. Hierbei bildet sich nie eine gelbe Substanz, wie sie von Dr. Löwig bei der Darstellung des Jodstibäthylium beobachtet wurde, sondern es scheiden sich immer sehr schöne Krystalle ab, welche oft die Grösse von 25 Millim. erreichen und im frischen Zustande vollen Glasglanz zeigen, der aber später in einen

matten Perlmutterglanz übergeht. Sie scheinen rhombische Säulen zu bilden; eine nähere Bestimmung war deshalb nicht möglich, weil sie mehrere sehr vollkommene Blätterdurchgänge besitzen und deshalb in trocknem Zustande bei der geringsten Berührung zerfallen. Die Krystalle sind immer wasserfrei.

Das Salz ist sehr luftbeständig, in Wasser und Weingeist leicht löslich, in Aether beinahe unlöslich. Die Lösung ist vollkommen durchsichtig und dreht die Polarisationsebene des Lichtes nach Rechts. Im kalten Zustande geruchlos zeigt es bei 100° einen eigenthümlichen Geruch, ohne dass die Analyse eine Zersetzung nachzuweisen im Stande wäre. Ausserdem besitzt es einen intensiv bittern Geschmack.

Die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser wurde bei +20° C. bestimmt, indem man eine bestimmte Masse Wasser bei einer höheren Temperatur sättigte und dann bis auf die obige Temperatur erkalten liess und abdampfte. 3,0591 Grm. wässrige Lösung enthielten 0,9619 Grm. feste Bestandtheile; bei +20 C. wird also ein Theil Salz von ungefähr 2 Theilen Wasser gelöst.

Bei der Analyse der Verbindung zeigte nur die Bestimmung des Antimon Schwierigkeiten, denn als ich es versuchte, die Verbindung mit rauchender Salpetersäure zu zersetzen und zu glühen, wurde beim Glühen durch das Verpuffen des Salzes ein grosser Theil des oxydirten Antimons mit fortgerissen. Es wurde deshalb ein Theil der Verbindung mit ungefähr 5 Theilen einer Mischung, welche aus 3 Theilen Salpeter und 1 Theil kohlensauren Natron bestand, in eine Verbrennungsröhre, wie sie zur organischen Elementaranalyse benutzt wird, gebracht und gut gemengt. Vor diesem Gemenge lag noch eine ungefähr 3 Zoll lange Schicht der Mischung von Salpeter und Soda; der vorderste Theil der Röhre blieb ein Stück weit ungefüllt, damit sich die Wasserdämpfe condensirten und etwa mechanisch mit fortgerissene Theile von oxydirtem Antimon absetzten. Um das Springen der Röhre durch Zurückfliessen des Wassers zu verhüten, wurde sie nach vorn geneigt aufgehängt und dann von vorn nach hinten

erhitzt. Nach beendeter Oxydation wurde das Salzgemenge in der Röhre erst mit Wasser erweicht, dann mit Salzsäure und Salpetersäure bis zur vollständigen Lösung behandelt, das Antimon als Schwefelantimon gefällt und nach Berechnung des Schwefels aus dem Verluste bestimmt. Dieses Verfahren würde ganz genaue Resultate geben, wenn nicht einzelne Theilchen des oxydirten Antimons so fest an der Röhre hafteten, dass sie sich auf keine Weise herausbringen lassen

Das Atomgewicht des Antimons wurde als 120 angenommen, was auch mit den neuesten Bestimmungen von Schneider und H. Rose*) fast ganz genau übereinstimmt.

Das Jod wurde durch salpetersaures Silberoxyd, die übrigen Bestandtheile durch die organische Elementaranalyse bestimmt. Die Resultate aller Analysen dieser Substanz sind nun in Folgendem zusammengestellt.

I. *Jodbestimmungen.*

1) 0,3000 Substanz gaben:
0,2006 Jodsilber = 36,03 p. C. Jod.
2) 0,3153 Substanz gaben:
0,2100 Jodsilber = 35,99 p. C. Jod.
3) 0,3175 Substanz gaben:
0,2120 Jodsilber = 36,08 p. C. Jod.
4) 0,3000 Substanz gaben:
0,2010 Jodsilber = 36,20 p. C. Jod.

II. *Antimonbestimmungen.*

1) 0,3465 Substanz gaben:
32,98 p. C. Antimon.
2) 0,3510 Substanz gaben:
33,50 p. C. Antimon.

III. *Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.*

1) 0,3100 Substanz gaben:
0,2618 Kohlensäure = 23,03 p. C. Kohlenstoff.

Das Wasser liess sich bei dieser Analyse nicht bestimmen.

*) Dies. Journ. LXVIII, p. 316.

2) 0,4950 Substanz gaben:
0,2490 Wasser = 5,57 p. C. Wasserstoff.
0,4275 Kohlensäure = 23,55 p. C. Kohlenstoff.
3) 0,5000 Substanz gaben:
0,2421 Wasser = 5,38 p. C. Wasserstoff.
0,4371 Kohlensäure = 23,84 p. C. Kohlenstoff.

Hieraus berechnet sich die Formel der Verbindung:

$$Sb(MeAe_2)Jd,$$

der:

			Berechn.		Gefunden.			
1 At.	Antimon	120	34,38	32,98	33,50			
14 „	Kohlenstoff	84	24,07	23,03	23,55	23,84		
18 „	Wasserstoff	18	5,16	5,57	5,38			
1 „	Jod	127	36,39	36,03	35,99	36,08	36,20	
		349	100,00					

ppelverbindungen des Jodstibmethäthyliums mit Jodquecksilber.

Wegen der Analogie, welche das Jodstibmethäthylium cht nur in seiner Zusammensetzung, sondern auch in inen physikalischen Eigenschaften mit dem Jodstib-hylium zeigte, liess sich vermuthen, dass auch seine oppelverbindungen mit Jodquecksilber mit denen des dstibäthylium correspondiren würden. Der Erfolg be-ätigte diese Voraussetzung; als nämlich zu einer kochend eissen Lösung von Jodstibmethäthylium eine heisse Lösung on Quecksilberchlorid gesetzt wurde, bildete sich sofort in weissgelblicher Niederschlag, der beim weiteren Er-itzen zu einer dunkelgelben öligen Flüssigkeit zusammen-chmolz und beim Erkalten zu einer hellgelben krystal-nischen Masse erstarrte; in der Lösung befand sich, wie ich bei der Analyse zeigte, Chlorstibmethäthylium.

Die Zersetzung war nach folgendem Schema vor sich egangen:

$$4Sb(MeAe_2)Jd + 3HgCl =$$
$$Sb(MeAe_2)Jd, 3HgJd + 3Sb(MeAe_2)Cl.$$

Diese Verbindung ist in Wasser vollkommen unlöslich, n Weingeist und Aether schwer löslich; durch Verdünnen les Weingeistes mit Wasser fällt sie sofort als gelbliches ulver aus. Beim Verdampfen der weingeistigen Lösung rystallisirt sie in gelben glänzenden Nadeln, welche noch

unter dem Siedepunkte des Weingeistes zu öligen Tropfen zusammenschmelzen. Eine Farbenveränderung, wie sie Löwig bei dem correspondirenden Doppelsalz des Jodstibäthylium beobachtet hat, liess sich bei diesem Salze nicht wahrnehmen.

Zur Analyse wurde die krystallisirte Verbindung in Weingeist gelöst und mit etwas Salpetersäure angesäuert, das Jod wurde als Jodsilber, das Quecksilber als Schwefelquecksilber gefällt und bestimmt; es ergaben sich folgende Resultate:

1) 0,3605 Substanz gaben:
0,3345 Jodsilber = 50,15 p. C. Jod.
0,1199 Schwefelquecksilber = 28,68 p. C. Quecksilber.

2) 0,3165 Substanz gaben:
0,2850 Jodsilber = 48,65 p. C. Jod.
0,1050 Schwefelquecksilber = 28,59 p. C. Quecksilber.

Diese Analyse entspricht deshalb der Formel:

$$Sb(MeAe_3)Jd, 3HgJd,$$

oder:

1 At.	Stibmethäthylium	222	21,56		
3 „	Quecksilber	300	29,12	28,68	28,59
4 „	Jod	508	49,32	50,15	48,65
		1030	100,00		

Setzt man zu einer Lösung von Jodstibmethäthylium frisch gefälltes Jodquecksilber, so verschwindet sofort die rothe Farbe desselben. Setzt man nun so lange Jodquecksilber zu, bis es aufhört, seine Farbe zu ändern, und zersetzt man das etwa überschüssig zugesetzte durch Jodstibmethäthylium, so bildet sich, wie im vorigen Falle, eine ölige Flüssigkeit, die auch beim Erkalten krystallinisch erstarrt, in Wasser unlöslich, in Weingeist nur schwierig löslich ist und überhaupt physikalisch von der eben abgehandelten Verbindung nicht zu unterscheiden wäre, wenn sie nicht beim Verdampfen der weingeistigen Lösung in kleinen rhombischen Tafeln krystallisirte, während die vorhergehende Verbindung nadelförmige Krystalle gab. Die Analyse, welche wie die im vorhergehenden Falle ausgeführt wurde, ergab folgende Resultate:

1) 0,3560 Substanz gaben:
0,3055 Jodsilber = 46,38 p. C. Jod.
0,1050 Schwefelquecksilber = 25,42 p. C. Quecksilber.

2) 0,3218 Substanz gaben:
0,2795 Jodsilber = 46,92 p. C. Jod.
0,0944 Schwefelquecksilber = 25,29 p. C. Quecksilber.

Demnach ist die Formel der Verbindung:

$$Sb(MeAe_3)Jd, 2HgJd,$$

ler:

1 At.	Stibmethäthylium	222	27,65		
1 „	Quecksilber	200	24,91	25,42	25,29
3 „	Jod	381	47,44	46,39	46,92
		803	100,00		

Chlorstibmethäthylium.

Die Chlorverbindung des Stibmethäthyliums lässt sich wohl durch Einwirkung von Salzsäure auf das Oxyd ler auf das kohlensaure Salz, als auch dadurch gewinnen, ass man zu einer heissen Lösung von Quecksilberchlorid ne Lösung von Jodstibmethäthylium in dem Verhältnisse tzt, dass auf 3 Atome des ersteren genau 2 Atome des tzteren Salzes kommen; die über den Oeltropfen stehende lüssigkeit enthält dann vollkommen reines Chlorstibethäthylium. Wenn man die Lösung abdampft, so erhält an kleine Krystallnadeln, welche vollkommen luftbeständig nd. Selbst wenn sie längere Zeit einer Temperatur von 00° ausgesetzt sind, verlieren sie Nichts an Gewicht; sie nd also wasserfrei.

Die Analyse des Salzes ergab folgende Resultate:

1) 0,3380 Substanz gaben:
0,1871 Chlorsilber = 13,70 p. C. Chlor.

2) 0,2500 Substanz gaben:
0,1382 Chlorsilber = 13,68 p. C. Chlor.

Die Formel der Verbindung ist demnach:

$$Sb(MeAe_3)Cl,$$

ler:

1 At.	Stibmethäthylium	222	86,21		
1 „	Chlor	35,5	13,79	13,70	13,68
		257,5	100,00		

Stibmethäthyliumoxyd.

Das Stibmethäthyliumoxyd kann man dadurch erhalten, dass man zu dem Jodsalze frischgefälltes Silberoxyd setzt. Da aber hierbei immer etwas Silberoxyd gelöst bleibt, so verfährt man sicherer, wenn man zu einer abgewogenen Menge des schwefelsauren Stibmethäthyliumoxyds genau so viel Barythydrat zusetzt, als zur Zersetzung des Salzes nothwendig ist. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung muss unter der Luftpumpe abgedunstet werden, weil sie bei dem Verdampfen auf dem Wasserbade Kohlensäure anzieht. Das Oxyd erscheint dann als dicke, ölige, etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche einen intensiv bittern Geschmack besitzt und sehr stark alkalisch reagirt. In Wasser und Weingeist ist es sehr leicht löslich.

Das Stibmethäthyliumoxyd scheidet das Ammoniak aus seinen Salzen aus; eben so aus den Kupfer-, Eisen-, Mangan- und Silbersalzen die Basen, welche sich aber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht lösen; Zinkoxyd und Thonerde lösen sich dagegen leicht auf. Kalk und Barytsalze werden nicht zersetzt.

Die Zusammensetzung des Stibmethäthyliumoxyds wurde aus der Analyse seiner Salze berechnet; hiernach entspricht es der Formel:

$$Sb(MeAe_3)O,$$

oder:

1	Atom	Antimon	120	52,17
14	„	Kohlenstoff	84	36,52
18	„	Wasserstoff	18	7,83
1	„	Sauerstoff	8	3,48
			230	100,00

Das Stibmethäthyliumoxyd ist nicht flüchtig. Es verbindet sich mit sämmtlichen Sauerstoffsäuren zu neutralen und sauren Salzen, welche sowohl direct, als auch durch doppelte Zersetzung dargestellt werden können. Basische Salze konnten nicht erhalten werden. Die Salze sind sämmtlich in Wasser und Weingeist mehr oder weniger löslich; einige zerfliessen an der Luft, andere sind luftbeständig; diejenigen, welche krystallisiren können, krystal*lisiren* ohne Wasser.

Schwefelsaures Stibmethäthyliumoxyd.

Das schwefelsaure Salz lässt sich direct darstellen urch Einwirkung von Schwefelsäure auf das Oxyd oder as kohlensaure Salz. Leichter erhält man es durch dopelte Zersetzung, wenn man eine Lösung von Jodstibethäthylium nach ihrem Atomgewichte mit schwefelsaurem lberoxyd zusammenbringt. Das Silbersalz braucht zu esem Zwecke nicht gelöst zu sein, sondern es wird nur rher zu einem feinen Pulver zerrieben, in kleinen Porınen in die heisse Lösung des Jodsalzes gebracht und ark umgeschüttelt; es färbt sich alsdann sofort gelb. ass die Zersetzung vollständig erfolgt ist, erkennt man ran, dass sich in der Lösung weder Jod noch Silber chweisen lässt.

Die Lösung wird vom Jodsilber abfiltrirt und erst auf m Wasserbade, dann unter der Glocke der Luftpumpe er Schwefelsäure getrocknet. Es bilden sich weisse änzende, wasserfreie, ausserordentlich stark bitter schmekende Krystalle, welche bei 100° schmelzen und so stark asser anziehen, dass sie augenblicklich feucht werden, enn man sie an die Luft bringt.

Um die Verbindung zu analysiren, muss man sie ngere Zeit im Uhrglase unter der Luftpumpe über Schwelsäure stehen lassen, das Uhrglas, wenn das Salz vollmmen trocken war, sofort mit einem zweiten bedecken nd in einer Klammer abwägen. Man brachte darauf nen Theil des Salzes so rasch als möglich in ein Becheras, liess das übrige Salz erst wieder einige Stunden im ftverdünnten Raume und fand dann die Menge der zur nalyse angewandten Substanz aus dem Gewichtsverluste s Glases.

Die auf diese Weise ausgeführte Analyse ergab folnde Resultate:

1) 0,3034 Substanz gaben:
0,1301 schwefels. Baryt = 14,66 p. C. Schwefelsäure.
2) 0,1833 Substanz gaben:
0,0770 schwefels. Baryt = 14,40 p. C. Schwefelsäure.

3) 0,2402 Substanz gaben:
0,1036 schwefels. Baryt = 14,79 p. C. Schwefelsäure.
4) 0,3569 Substanz gaben:
0,1540 schwefels. Baryt = 14,80 p. C. Schwefelsäure.

Die Formel des Salzes ist demnach:

$$Sb(MeAe_3)O, SO_3,$$

oder:

1 At. Stibmethäthyliumoxyd	230	85,19				
1 „ Schwefelsäure	40	14,81	14,66	14,40	14,79	14,80
	270	100,00				

Salpetersaures Stibmethäthyliumoxyd.

Das salpetersaure Stibmethäthyliumoxyd wird aus dem Jodsalze mittelst Zersetzung durch salpetersaures Silberoxyd, oder aus dem schwefelsauren Salze durch salpetersauren Baryt erhalten. Am besten mischt man die nach stöchiometrischen Verhältnissen abgewogenen Salze in möglichst concentrirten Lösungen. Man lässt das Salz erst im Wasserbade, dann unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten und erhält dann schöne, seidenglänzende, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln, welche nur langsam Wasser aus der Luft anziehen, auf dem Platinblech mit heller, einen dichten weissen Dampf ausstossender Flamme verbrennen und auf glühende Kohlen geworfen heftig verpuffen. Durch langes Erhitzen verlieren sie Nichts an Gewicht; sie sind also wasserfrei. Nach der Bildungsweise der Verbindung entspricht ihre chemische Constitution der Formel:

$$Sb(MeAe_3)O, NO_5,$$

oder:

1 At. Stibmethäthyliumoxyd	230	80,99
1 „ Salpetersäure	54	19,01
	284	100,00

Kohlensaures Stibmethäthyliumoxyd.

Das kohlensaure Stibmethäthyliumoxyd bildet sich aus dem schwefelsauren Stibmethäthyliumoxyd, wenn dieses in heisser Lösung mit kohlensaurem Baryt geschüttelt wird. Wird die wässrige Lösung auf dem Wasserbade abge-

mpft, so bleibt eine weisse harzige Masse zurück, welche h vollkommen wie kohlensaures Ammoniak verhält.

Zur Analyse der Verbindung wurde die wässrige sung des Salzes mit Chlorcalcium zusammengebracht d aus dem gebildeten kohlensauren Kalke die Kohlenure berechnet. Es gaben:

0,4695 Substanz:

0,0924 kohlensauren Kalk = **8,66** p. C. Kohlensäure.

Die Verbindung entspricht daher der Formel:

$$Sb(MeAe_3)O, CO_2,$$

er:

1 At. Stibmethäthyliumoxyd	230	91,27	
1 „ Kohlensäure	22	8,73	8,66
	252	100,00	

Ameisensaures Stibmethäthyliumoxyd.

Das ameisensaure Salz lässt sich am besten darstellen, enn man eine heisse Lösung von ameisensaurem Bleiyd mit einer heissen Lösung von Jodstibmethäthylium ach den stöchiometrischen Verhältnissen zusammenbringt nd noch heiss filtrirt. Sobald die Lösung zu erkalten nfängt, scheidet sich, wenn sie nicht etwa sehr verdünnt ar, das ameisensaure Salz in verfilzten, seidenglänzenden, ftbeständigen Nadeln aus, welche den charakteristischen ttern Geschmack der Stibäthylverbindungen nur in sehr ringem Maasse zeigen und auf Platinblech erhitzt mit hwacher Flamme verbrennen. Wenn sie lange Zeit dem chte ausgesetzt sind, nehmen sie eine gelbliche Färbung ; im Dunkeln aufbewahrt erhalten sie ihren seidenartigen anz.

In kaltem Wasser und Weingeist sind die Krystalle ir sehr schwer löslich; kochendes Wasser dagegen verag eine bedeutende Menge aufzulösen. Die organische lementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,3270 Substanz gaben:

0,2160 Wasser = **7,34** p. C. Wasserstoff.

0,4296 Kohlensäure = **35,81** p. C. Kohlenstoff.

Daraus ergiebt sich die Formel:

$$Sb(MeAe_3)O, FoO_3,$$

oder:

1	At.	Antimon	120	44,95	
16	„	Kohlenstoff	96	35,95	35,81
19	„	Wasserstoff	19	7,12	7,34
4	„	Sauerstoff	32	11,98	
			267	100,00	

Essigsaures Stibmethäthyliumoxyd.

Man erhält diese Verbindung sehr leicht, wenn man essigsauren Baryt und das schwefelsaure Salz in concentrirten Lösungen nach den stöchiometrischen Verhältnissen zusammenbringt. Beim Abdampfen krystallisirt das Salz in schönen Nadeln, welche sich in Wasser sehr leicht lösen und an der Luft nur langsam zerfliessen. Selbst längere Zeit einer Temperatur von 100° ausgesetzt, verlieren sie Nichts an Gewicht; sie sind also wasserfrei. Das Salz entspricht der Formel:

$$Sb(MeAe_3)O, AcO_3,$$

oder:

1	At.	Stibmethäthyliumoxyd	230	81,85
1	„	Essigsäure	51	18,15
			281	100,00

Buttersaures Stibmethäthyliumoxyd.

Das buttersaure Salz bildet sich wie das essigsaure, wenn man buttersauren Baryt und schwefelsaures Stibmethäthyliumoxyd nach stöchiometrischen Verhältnissen in einer Lösung zusammenbringt. Filtrirt man die Lösung vom Niederschlage ab und dampft sie auf dem Wasserbade ein, so bleibt das buttersaure Salz als weisse krystallinische Masse zurück.

Das Salz zerfliesst auch bei längerem Stehen nicht an der Luft und verliert bei einer Temperatur von 100° Nichts an seinem Gewichte, krystallisirt also ohne Wasser. Bei 100° schmilzt es zu einer farblosen öligen Masse zusammen. Es besitzt einen starken Geruch nach Buttersäure.

Aus seiner Bildungsweise ergiebt sich die Formel:

$$Sb(MeAe_3)O, BuO_3,$$

oder:

1 At.	Stibmethäthyliumoxyd	230	74,43
1 „	Buttersäure	79	25,57
		309	100,00

Oxalsaures Stibmethäthyliumoxyd.

Bringt man zu einer Lösung von Stibmethäthyliumoxyd krystallisirte Oxalsäure, so dass auf 2 Atome des Oxyds genau 1 Atom Oxalsäure (OxO_6) kommt, so krystallisirt beim Abdampfen das Salz in schönen, glasglänzenden, wasserfreien Nadeln, welche einen intensiv bittern Geschmack besitzen und in Wasser ziemlich leicht löslich sind; auf dem Platinblech verbrennen sie mit leuchtender Flamme unter Ausstossung eines weissen Dampfes.

Die Analyse wurde auf die Weise angestellt, dass zu der Salzlösung Chlorcalcium gesetzt wurde; der oxalsaure Kalk wurde unter den gewöhnlichen Vorsichtsmassregeln durch Glühen in kohlensauren umgewandelt und hieraus die Oxalsäure berechnet.

0,6490 Substanz gaben:

0,1216 kohlensauren Kalk = **13,49** p. C. Oxalsäure.

Die Formel der Verbindung ist demnach:

$$2Sb(MeAe_3)O, OxO_6,$$

oder:

2 At.	Stibmethäthyliumoxyd	460	86,47	
1 „	Oxalsäure	72	13,53	13,49
		532	100,00	

Setzt man zu der Lösung des Stibmethäthyliumoxyds Oxalsäure, so dass auf *ein* Atom des Oxyds 1 Atom Oxalsäure kommt, so krystallisirt beim Abdampfen das saure Salz in schönen, glasglänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Es entspricht der Formel:

$$Sb(MeAe_3)O, HO, OxO_6,$$

oder:

1 At.	Stibmethäthyliumoxyd	230	73,96
1 „	Wasser	9	2,89
1 „	Oxalsäure	72	23,15
		311	100,00

Weinsaures Stibmethäthyliumoxyd.

Sättigt man 2 Atome des Oxyds genau mit 1 Atom Weinsäure und verdunstet man die Lösung zuerst auf dem

Wasserbade, dann unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure, so erhält man eine syrupdicke Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Sie hat einen stark bittern Geschmack und zieht an der Luft mit grosser Begierde Wasser an. Sie entspricht der Formel:

$$2Sb(MeAe_3)O, TaO_{10},$$

oder:

2 At.	Stibmethäthyliumoxyd	460	77,70
1 „	Weinsäure	132	22,30
		592	100,00

Schwefelstibmethäthylium.

Sättigt man die Lösung des Oxyds mit Schwefelwasserstoffgas und dunstet man die Lösung bei abgehaltener Luft ab, so bleibt das Schwefelstibmethäthylium als ölige, nicht krystallinische Masse zurück, welche in Wasser und Weingeist leicht löslich ist, stark nach Schwefelwasserstoffgas riecht und sich gegen Metallsalze wie Schwefelammonium verhält. Die Formel der Verbindung ist:

$$Sb(MeAe_3)S,$$

oder:

1 At.	Antimon	120	50,43
14 „	Kohlenstoff	84	35,29
18 „	Wasserstoff	18	7,56
1 „	Schwefel	16	6,72
		238	100,00

Cyanstibmethäthylium.

Bringt man zu einer Lösung von Stibmethäthyliumoxyd Cyanwasserstoffsäure, so enthält die Lösung das Cyanstibmethäthylium in Form einer wasserklaren, stark nach Blausäure riechenden Flüssigkeit, welche mit Salzsäure übergossen Blausäure entwickelt und sich gegen Metallsalze wie Cyankalium verhält; aber die Eigenthümlichkeit zeigt, dass sich, wenn man die concentrirte Lösung mit Salzsäure übergiesst, ein dicker, weisser, in Wasser unlöslicher Niederschlag bildet, welcher nicht eintritt, wenn die Lösung vorher mit vielem Wasser versetzt worden ist. Leider zwang mich der Mangel an Material, von der Untersuchung der weiteren Eigenschaften dieser Verbindung,

so wie der Zusammensetzung des Niederschlages abzusehen. Die Untersuchung des Cyanstibäthyliums zeigte nur, dass bei dem Kochen desselben mit Kalilauge sich unter Ammoniakentwicklung eine antimonhaltige Säure bildet, welche mit Ausnahme von Kali, Natron und Ammoniak mit allen Basen unlösliche oder schwer lösliche Salze giebt, so dass der Reihe der organischen Metallbasen höchst wahrscheinlich eine Reihe von Metallsäuren entspricht, welche wohl in nächster Zeit eine genauere Untersuchung werden erfahren können.

LXX.
Ueber das Indigweiss.

Von

J. Löwenthal.

Erster Theil.

Bekanntlich haben sich zwei Theorien über die Constitution und Bildungsweise des Indigweiss geltend gemacht. Die eine nimmt darin das Hydrat eines Körpers an, welcher ein Aequivalent Sauerstoff weniger enthält, als das Indigblau. Die Ueberführung des Indigblau in Indigweiss ist nach dieser Theorie eine einfache Reduction unter gleichzeitiger Bindung von Wasser. Die andere Theorie betrachtet das Indigweiss als Indigblau plus ein Aequivalent Wasserstoff. Nach dieser Theorie wird bei der Ueberführung des Indigblau in Indigweiss Wasser zersetzt, der Sauerstoff desselben tritt an den angewandten reducirenden Körper, der Wasserstoff an den Indigo.

Vorliegende Arbeit wurde hauptsächlich zu dem Zwecke unternommen, um zu ermitteln, welche von beiden Theorien die richtige sei.

Zunächst suchte ich zu ermitteln, ob alle diejenigen Körper, welche einer höheren Oxydation fähig sind, die

Eigenschaft besitzen, bei Gegenwart eines Alkali das Indigblau in Indigweiss überzuführen. Ueber diesen Gegenstand sagt Berzelius in seinem Lehrbuche der Chemie, dritte Auflage, siebenter Band, Seite 204: Der reducirte Indigo wird gebildet durch Einwirkung von schwefligsauren und phosphorigsauren Salzen, von Phosphor, Schwefelkalium und Schwefelcalcium, Schwefelantimon, mehreren Schwefelsalzen, besonders Sulfarseniten, von Zinnoxydul-, Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen, von den Feilspähnen von Zink, Zinn und Eisen, von Kaliumamalgam u. s. w.

Diese Angabe ist in die meisten Lehrbücher übergegangen.

Nach meinen Versuchen vermögen fünf von den aufgezählten Körpern nicht eine Spur von Indigo zu reduciren; diese sind: Schwefligsaure und phosphorigsaure Salze, Schwefelkalium, Schwefelcalcium und Manganoxydulsalze.

Ich habe meine Versuche oft und unter verschiedenen Umständen wiederholt, ganz besonders noch mit den Schwefelalkalien, einerseits, weil Berzelius a. a. O. noch einmal speciell hierauf zurückkommt, andererseits, weil ich diese unter denjenigen Körpern, welche das Indigblau nicht in Indigweiss überführen, am stärksten reducirend fand. Nachdem ich bei vielfältigen Versuchen mit Schwefelkalien nie die geringste Spur von reducirtem Indigo hatte erhalten können*), stellte ich den Versuch auch in der Weise an, dass ich in ein warm erhaltenes Gemisch von kaustischem Kali von 12° B. und Indigo, Schwefelwasserstoff einleitete, aber auch hierbei wurde nicht die geringste Spur Indigo reducirt. Ferner habe ich noch mit dem arsenigsauren Natron vielfältige Versuche gemacht, weil ich dieses viel stärker reducirend fand, als das schwefligsaure Natron, aber ebenfalls ohne allen Erfolg. Sowohl die a

*) Es ist sehr leicht zu erkennen, ob die geringste Spur Indigo reducirt ist, an den dunkel kupferrothen Häutchen, welche wie Metallflimmern auf der Flüssigkeit umherschwimmen, wenn die Reduction nur sehr gering, aber die ganze Flüssigkeit überzieht, wenn sie etwas stärker ist.

igsauren Alkalien als auch die Schwefelalkalien wirken chaus nicht auf den Indigo ein, wie man aus Vorherendem ersieht; werden aber beide zusammen gekocht, wirken sie stark reducirend auf den Indigo ein, denn bildet sich in diesem Falle Schwefelarsenik, und dieses ein stärkeres Bestreben, sich in Fünffach-Schwefelarik zu zerlegen, als die arsenige Säure, sich in Arsenikre umzuwandeln. Da Mohr angiebt, dass, wenn das enigsaure Natron nur eine Spur schwefligsaures Natron halte, ersteres sich an der Luft höher oxydire, so habe auch die Wirkung eines Gemisches von beiden Salzen kaustischem Kali auf den Indig versucht, habe aber h hiermit nicht eine Spur Indigo reduciren können.

Nachdem diese Thatsache festgestellt war, musste unsucht werden, ob diejenigen Körper, welche den Indigo uciren, sich auch in Bezug auf andere Oxyde von denigen, welche ihn nicht reduciren, unterscheiden.

Ferner, da nach der oben zuerst genannten Theorie e einfache Oxydation vorausgesetzt wird, nach der eiten aber die Oxydation durch doppelte Affinität bekt wird, so musste auch dieses bei der ferneren Unterhung berücksichtigt werden.

Als einfache Oxydationsmittel habe ich das Kupferd, das chromsaure Kali und das Wismuthoxyd gewählt, die Oxydation durch doppelte Affinität das Jod.

Es stellte sich heraus, dass diejenigen Körper, welche Indigblau in Indigweiss überführen, auch *genau* unter selben Umständen die Chromsäure und das Wismuthd in alkalischer Flüssigkeit reduciren (das Kupferoxyd ucirt sich leichter wie diese, folglich auch leichter wie Indigo), der Phosphor macht hiervon allein eine Ausme, worauf ich im zweiten Theil wieder zurückkomme.

Das reine schwefligsaure Kali wirkt auch bei anhaltem Kochen auf das Kupferoxyd (in weinsäurehaltigen alischen Lösungen) nicht reducirend; eben so wenig die Chromsäure und das Wismuthoxyd; die phosphorigren Alkalien wirken nicht auf die Chromsäure und muthoxyd. Ein arsenigsaures Alkali wirkt wie bekannt das Kupferoxyd stark ein, wird dasselbe Salz sehr

verdünnt mit dem alkalischen chromsauren Kali gekocht, so wirkt es nicht ein, concentrirt und gekocht wird Chromoxyd ausgefällt, wird aber nach längerem Kochen abfiltrirt, so findet man im Filtrat bei weitem den grössten Theil arseniger Säure und Chromsäure unverändert neben einander, auf das Wismuthoxyd wirkt die arsenige Säure nicht ein.

Die Schwefelalkalien wirken bei anhaltendem Kochen stark auf die alkalische Chromsäurelösung ein, aber auch hier findet man im Filtrat noch eine bedeutende Menge beider Körper unverändert nebeneinander.

Das Manganoxydul reducirt das Kupferoxyd und die Chromsäure, aber nicht das Wismuthoxyd.

Das Indigweiss wird durch das Kupferoxyd, die Chromsäure und das Wismuthoxyd bei Ueberschuss von einem Alkali bei gewöhnlicher Temperatur in Indigblau zurückgeführt.

Sowohl die Körper, welche das Indigblau in Indigweiss überführen, als auch diejenigen, welche dieses nicht vermögen, werden durch Jod oxydirt. Es ist aber hierbei wohl zu beachten, dass letztere dasselbe Reductionsvermögen haben, wie erstere; mit andern Worten, sie zeigen bei dieser durch zwei Affinitäten bewirkten Oxydation dieselbe Neigung, sich zu oxydiren, wie jene.

Ermittelt wurde dieses auf folgende Art: Zuerst wurden 3 Theile Weinsteinsäure und 1 Theil Eisenvitriol zusammen aufgelöst, mit kohlensaurem Natron übersättigt und filtrirt; dann sowohl durch alkalische Chromlösung als auch durch Jodlösung titrirt, dann wurde eine arsenigsaure Natronlösung dem Titer der Eisenlösung gleichgestellt. (Der Titer eines jeden einzeln war 21 C. C. und 1 C. C. = 0,005 Jod.) Hierauf wurde noch einmal zu einer Eisenlösung ein Ueberschuss von der Chromlösung zugesetzt, dann wieder die arsenigsaure Natronlösung zu der oxydirten Eisenlösung und aufs Neue titrirt. Da aus diesem Versuch hervorging, dass Chromsäure und Chromoxyd die Bestimmung der arsenigen Säure durch Jod nicht verändern, so konnte dann erst zur eigentlichen Untersuchung geschritten werden. Dies geschah auf folgende

t. Arsenigsaures Natron und Eisenlösung wurden zu ichen Titern gemischt (von der Stärke wie oben angeeben), etwas kaustisches Kali zugesetzt, hierauf wurde ter beständigem Umrühren die Hälfte derjenigen Jodtung zugegeben, welche nöthig gewesen wäre, um das nze zu oxydiren; sodann die ganze Quantität Chromung, welche das Eisen erfordert hätte, wenn noch nichts von oxydirt gewesen wäre. Ferner wurde zweifachhlensaures Natron zugesetzt, um das kaustische Kali in hlensaures überzuführen, endlich etwas Stärkekleister gesetzt und schliesslich bis zur Blaufärbung austitrirt. i mehrmaliger Wiederholung fand sich stets, dass die zte Quantität Jodlösung immer fast genau die Hälfte n der zuerst zugesetzten betrug. Es geht hieraus hervor, ss eben so viel arsenige Säure wie Eisenoxydul durch s Jod oxydirt wurde. Wird vor dem ersten Zusetzen n Jod kein kaustisches Kali zugefügt, so wird viel mehr senige Säure als Eisenoxydul oxydirt. Dieselben Verche wurden nach derselben Reihenfolge, mit denselben orsichtsmassregeln, mit schwefligsaurem Natron und senoxydullösung gemacht, das Endresultat war genau sselbe, wie für das arsenigsaure Natron.

Die Reduction des Indigo findet nicht statt durch isen- und Zinnoxydulsalze in Ammoniak, eben so wenig i zweifach-kohlensaurem Natron. Ganz entsprechend veralten sich die Chromlösung und das Wismuthoxyd, d. h. le werden in diesen beiden Flüssigkeiten von beiden genannten Oxydulsalzen *nicht* reducirt.

Wird aber Indigo vermittelst kaustischem Kali und innoxydul reducirt, dann nach erfolgter Reduction eine em Kali entsprechende Menge Salmiak, um alles Kali in hlorkalium umzuwandeln, nebst kaustischem Ammoniak nzugefügt, so bleibt das Indigweiss mit allen seinen genschaften in Lösung. Ich habe gezeigt, dass schwefligures und arsenigsaures Natron bei der Oxydation durch ppelte Affinität dieselbe Neigung, sich zu oxydiren, zeigen, e das Eisenoxydul, und doch führt letzteres schon bei wöhnlicher Temperatur das Indigblau in Indigweiss

über, was die beiden ersteren bei keiner Temperatur unter keiner Bedingung vermögen.

Ich schliesse hieraus, dass das Indigweiss nicht In blau plus Wasserstoff ist, sondern Indigblau minus Sa stoff. Diesen Schluss werde ich aber erst im zw Theile dieser Arbeit ausführlich zu rechtfertigen su

---

Anmerkungen.

Es ist zwar längst bekannt, dass Eisenoxydul Indigo in einer alkalischen Flüssigkeit reducirt, wäl der reducirte Indigo durch Eisenoxyd wiederum in sauren Flüssigkeit oxydirt wird. Ferner hat Sch eine Maassanalyse angegeben, in welcher er Eise durch Kupferoxydul reducirt; ich habe dagegen im laufe dieser Arbeit gefunden, dass Eisenoxydul in weinsäurehaltigen alkalischen Flüssigkeit aus einer solchen Kupferoxydlösung alles Kupferoxyd als O ausfällt; hiervon wird gewiss die Maassanalyse N ziehen.

Eine hierauf bezügliche Arbeit behalte ich mir Dabei werde ich z. B. untersuchen, wie sich ein Ge von Eisenoxydul und arseniger Säure in saurer Fl keit verhält, wenn durch Chlor nur eine theilweise dation vorgenommen wird, und umgekehrt werde ic saures Gemisch von Eisenoxyd und Arseniksäure theilweisen Reduction durch schweflige Säure unterw u. s. w. Auch werde ich untersuchen, ob die ver denen Mengenverhältnisse das Berthollet'sche G bestätigen.

Nachdem Obiges bereits niedergeschrieben war, ich folgende Versuche angestellt: Wird schwefels Indigo mit kohlensaurem Natron oder Kali im Uebers versetzt, dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, so f die Reduction sofort statt; hängt man jetzt einige Mi baumwollenen Stoff in diese Flüssigkeit, so erscheint

›e nach dem Herausnehmen gelb, wird aber sehr bald
der Luft blau, wie dieses bei den Indigoküpen stattfindet.

Ich habe aber gezeigt, dass der unveränderte Indigo
er keiner Bedingung weder von den Schwefelalkalien
h von dem Schwefelwasserstoff reducirt wird.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die Reduction
unveränderten Indigos auf dieselbe Weise wie die des
wefelsauren Indigos stattfindet; d. h. wenn die eine
ch Hinzutreten von Wasserstoff bewirkt wird, so wird
ses auch der Fall sein bei den andern, und eben so
ın die Reduction durch Abgabe von Sauerstoff erfolgt.

Ist nun das Indigweiss Indigblau plus Wasserstoff, so
ss der schwefelsaure Indigo eine viel grössere Affinität
ı Wasserstoff wie der unveränderte Indigo haben, indem
ıer, nicht wie jener, dem Schwefelwasserstoff den Was-
ıtoff entzieht; dies hat aber wenig Wahrscheinlichkeit
sich, da der schwefelsaure Indigo im Allgemeinen
hter zerstörbar ist und geringere Verwandtschaft
sert, als der unveränderte Indigo.

Ist aber das Indigweiss Indigblau minus Sauerstoff, so
eint es ganz den bekannten Erfahrungen zu entsprechen,
s in dem schwefelsauren Indigo der Sauerstoff nicht
hr so fest gebunden ist, als in dem unveränderten
igo, und folglich jener auch durch solche Körper seines
ıerstoffs beraubt werden kann, welche auf diesen ganz
ıe Wirkung sind.

Schliesslich möchte ich die Vermuthung aussprechen,
ıs vielleicht Berzelius die reducirenden Körper, we-
ıstens theilweise, auf den schwefelsauren Indigo versucht
t, nicht ahnend, dass in dieser Hinsicht ein so grosser
terschied zwischen diesem und dem unveränderten Indigo
ıttfindet.

Indessen widerspricht dieser Vermuthung die Stelle
s Lehrbuchs, welche die Worte enthält: *Bei überschüssiger*
ıs wird das lösliche Blau von allen Stoffen reducirt,
elche das unlösliche reduciren.

LXXI.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitrile und Amide.

Zu den ersten kurzen Mittheilungen über die Resultate ihrer Versuche (s. dies. Journ. LXVIII, pag. 43) haben G. Buckton und A. W. Hofmann Ausführlicheres über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrile und Amide verschiedener Alkohole hinzugefügt (Ann. d. Chem. und Pharm. C, 129).

Rücksichtlich der in der oben angeführten Stelle dies. Journal gegebenen Notizen über die Methyltetraschwefelsäure ist nachträglich zu bemerken, dass die Verf. den Namen dieser Säure in *Disulphometholsäure* umgeändert und deren Identität mit der längst bekannten Methionsäure erkannt haben (siehe hierüber auch Strecker, dies. Journ. LXX, pag. 426). Zu den daselbst erwähnten Salzen dieser Säure fügen die Verf. noch hinzu die Beschreibung des Kali-, Zink-, Blei- und Kupferoxydsalzes, die alle mit Ausnahme des Zinksalzes krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und unlöslich in absolutem Alkohol sind. Das Kupfersalz löst sich in Weingeist. Die Aethylätherart dieser Säure darzustellen gelang nicht, zwar zersetzte sich die Lösung des disulphometholsauren Silberoxyds mit Jodäthyl, aber in der Lösung befand sich Disulphomethol-säure frei neben Alkohol.

Bei der Darstellung des Ammoniaksalzes aus Acetamid und rauchender Salpetersäure bleibt nach Entfernung der Krystalle des ersteren eine Mutterlauge, welche mit Chlorbaryum nach einiger Zeit schwefelessigsauren Baryt liefert. Die Entstehung des letzteren Salzes hängt von der Temperatur ab, welche während der Einwirkung des Amids oder Nitrils auf die Schwefelsäure sich entwickelt. Kühlt man nicht ab, so entweicht viel Kohlensäure und es bildet sich neben schwefelsaurem Ammoniak fast nur Disulphometholsäure:

$$\underbrace{(C_4H_3N}_{\text{Acetonitril.}} \text{ und } 6.\dot{H}\ddot{\ddot{S}} = \underbrace{C_2H_4S_4O_{12}}_{\text{Disulphomethols.}}, \dot{N}H_4\ddot{S} + \dot{H}\ddot{\ddot{S}} \text{ und } 2\ddot{C}).$$

Mischt man dagegen unter gehöriger Abkühlung, so steht nur Schwefelessigsäure (C_4H_3N, $2\dot{H}$ und $4\dot{H}\ddot{S} = H_4S_2O_{10}$ und $\dot{N}H_4\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$). Es ist einleuchtend, dass die letzt angeführte Zersetzungsgleichung die erste Phase jenem chemischen Process veranschaulicht und dass n sich aus der Schwefelessigsäure leicht die Disulphotholsäure construiren kann, wenn man die übliche Spalg eines Essigsäureatoms in Kohlensäure und Sumpfgas tuirt und die Aufnahme von so viel Atomen $\ddot{S}$, als me $\ddot{C}$ entwichen sind. Zwar lässt sich die Disulphotholsäure durch directe Vereinigung von Sumpfgas mit wefelsäure nicht darstellen, aber die Ausscheidung von npfgas aus derselben mittelst Barythydrat gelingt beim itzen sehr leicht und vielleicht ist dies eine allgemeine thode, die Kohlenwasserstoffe $C_{2n}H_{2n+2}$ aus ihren Diphosäuren zu gewinnen. Die Darstellung der Disulphotholsäure aus der Schwefelessigsäure und Schwefelsäure lingt leicht, und so hat sie ja auch schon Melsens, ne es zu wollen, erhalten.

Die, wie zu erwarten, existirenden homologen Glieder r Disulphometholsäure aus der Reihe der andern Alle haben die Verf. ebenfalls dargestellt, aber auch solche s der Reihe nicht homologer Alkohole.

Die *Disulphätholsäure* wurde sowohl aus dem Propionitril s aus dem Propionamid gewonnen, letzteres ist das bemste Präparat dazu. Denn die Ausbeute an Propionitril, nn ätherschwefelsaures Kali und Cyankalium zusammen hitzt werden, ist gar zu unbedeutend, weil wegen unvereidlicher Feuchtigkeit eine grosse Menge Aethylwasseroff und kohlensaures Ammoniak sich bilden (C_6H_5N und $\dot{H} = C_4H_6$ und $\dot{N}H_4\ddot{C} + \dot{H}\ddot{C}$). Will man daher dennoch opionitril haben, so ist es am besten, eine alkoholische sung von Jodäthyl mit Cyankalium zu digeriren, das tstandene Nitril durch Kali in propionsaures Kali, dieses rch Destillation mit überschüssiger Schwefelsäure in opionsaures Aethyloxyd, das letztere durch Ammoniak ter Druck in Propionamid und endlich dieses durch Be-

handlung mit wasserfreier Phosphorsäure in das Nitril überzuführen.

Das völlig wasserfreie, am zweckmässigsten während der Destillation bei 210° aufgefangene Propionamid wird geschmolzen, mit einer durch vorläufige Versuche zu ermittelnden passenden Menge rauchender Schwefelsäure vermischt und gleichmässig so lange erhitzt, bis keine Propionsäure und Kohlensäure mehr entweichen. Den Retorteninhalt löst man in Wasser und behandelt die Lösung erst mit kohlensaurem Baryt, dann mit kohlensaurem Ammoniak. Beim Eindampfen des Filtrats scheiden sich zwei Salze aus, von denen das eine, durch Weingeist leicht wegzuwaschende, schwefelpropionsaures Ammoniak, das andere krystallisirte, auf dem Filter bleibende,

disulphätholsaures Ammoniak ist. Durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in wasserhellen Würfeln oder vierseitigen Prismen, die in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Disulphätholsaurer Baryt krystallisirt in sechsseitigen Prismen, ist sehr leicht in Wasser löslich, unlöslich in concentrirter Salpetersäure und dadurch nicht zersetzbar, verträgt eine Temperatur von 180° und besteht aus

$$C_4H_4Ba_2S_4O_{12} + 2\dot{H}.$$

Das *Silbersalz* ist krystallinisch und lässt sich ohne Zersetzung ziemlich stark erhitzen, aber in Lösung schwärzt es sich bei Kochhitze.

Das *Bleisalz* bildet, über Schwefelsäure verdampft, dünne Prismen, schnell verdunstet eine zähe, gummiartige Masse. Aus diesem Salze wird mittelst Schwefelwasserstoff

Disulphätholsäure als syrupsdicke Flüssigkeit erhalten, die allmählich zu einer Krystallmasse erstarrt und erhitzt unter Entwickelung weisser Dämpfe verkohlt.

Der *schwefelpropionsaure Baryt*, aus dem Ammoniaksalz durch Kochen mit kohlensaurer Baryterde dargestellt, ist schwer in Wasser löslich, setzt sich bei zu schnellem Verdampfen in Körnern, bei langsamem Erkalten in seidenglänzenden Nadeln ab, die bei 170° getrocknet aus $C_6H_4Ba_2S_2O_{10}$ bestehen.

Die entsprechenden gepaarten Säuren der Propyl- und Butylreihe existiren auch, und die Darstellung der Disulphopropiolsäure aus dem Butyramid ist verhältnissmässig leicht, aber die Trennung der gleichzeitig entstehenden Schwefelbuttersäure gelingt nur sehr schwierig und nie so vollkommen, dass das Barytsalz der Disulphopropiolsäure rein von dem der ersteren wäre. Am zweckmässigsten scheidet man von diesen in Wasser so leicht löslichen Salzen zuerst durch absoluten Alkohol den schwefelbuttersauren Baryt aus, dessen körnige Massen bei 160° die Zusammensetzung $C_8H_6Ba_2S_2O_{10}$ haben, und darnach erhält man durch langsames Abdampfen dünne perlglänzende mikroskopische Blättchen von $C_6H_6Ba_2S_4O_{12}$. Die Trennung der zur Butylreihe gehörigen gepaarten Säure von dem gleichzeitig gebildeten Nebenprodukt ist fast unausführbar.

Disulphobenzolsäure. Um zu dieser Säure zu gelangen, wurde Benzonitril mit Schwefelsäure so lange erwärmt, bis schweflige Säure sich eine Zeit lang entwickelt hatte. Der glasige harte Retorteninhalt wurde mit Wasser und kohlensaurem Baryt behandelt, das Barytsalz, um Farbstoff zu entfernen, in Bleisalz verwandelt, dieses durch Schwefelwasserstoff zerlegt und die freie Säure wieder mit Baryt gesättigt. Ein Theil der Lösung lieferte nach Zusatz von Salzsäure Krystalle von saurem schwefelbenzoësauren Baryt; der andere neutrale Antheil nach Zusatz von etwas Alkohol einen Niederschlag des neutralen schwefelbenzoësauren Baryts, bei Zusatz von viel Alkohol ein mit dem vorigen Salz gemengtes der Disulphobenzolsäure. Um reineres Produkt zu erhalten, wurde Behandlung der Sulphobenzolsäure mit Schwefelsäure versucht und in der That ist dies die beste Methode zur Gewinnung der verlangten Säure. Dieselbe bindet man an Bleioxyd, zersetzt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff und sättigt die freie Säure mit kohlensaurem Baryt. Beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das krystallinische Barytsalz aus, welches bei 195° aus $C_{12}H_4Ba_2S_4O_{12}$ besteht, sehr stabil ist und auf Platin-

blech erst bei starkem Erhitzen unter Entwicklung von schwefliger Säure verbrennt.

Disulphanilsäure. Die Entstehung von Disulphoverbindungen ähnlicher Constitution aus Verbindungen von sehr heterogener Zusammensetzung liess es zunächst nicht unwahrscheinlich erscheinen, dass die organischen Stoffe, die sich mit 2 Aeq. $\ddot{S}$ verbinden, unter günstigen Umständen sich auch mit 4 $\ddot{S}$ vereinigen würden. Der Versuch gelang zwar nicht an der Sulphobenzoësäure, wohl aber mit der Sulphanilsäure, $C_{12}H_7NS_2O_6$ Gerhardt's, und dies liess sich aus der Existenz der Disulphobenzolsäure und der von Hilkenkamp dargestellten Dithiobenzolsäure (siehe dies. Journ. LXVI, 344) erwarten. Trockne und fein gepulverte Sulphanilsäure wurde mit rauchender Schwefelsäure zu einem dünnen Brei angerührt und bei 160—170° so lange erhalten, bis die Masse mit Wasser nicht mehr erstarrte. Die mit Wasser aufgenommene Masse, mit Baryt gesättigt, gab eine nach dem Verdampfen im Wasserbade hornähnliche rissige Masse, unter der Luftpumpe verdampft aber mikroskopische Krystalle, unlöslich in Alkohol und Aether und bei 200° von der Zusammensetzung:

$$C_{12}H_5Ba_2NS_4O_{12}.$$

Dieselben liefern im Glasrohr erhitzt ein krystallinisches Sublimat (wahrscheinlich schwefligsaures Anilin), schwärzen sich auf Platinblech ohne sich zu entzünden (Unterschied vom sulphanilsauren Salz) und werden durch concentrirte Salpetersäure zersetzt.

Aus dem Bleisalz lässt sich die freie *Disulphanilsäure* gewinnen, welche durch Alkohol in Gestalt eines körnigen Niederschlags fällt. Durch Absättigung der freien Säure mit kohlensaurem Silberoxyd und Zusatz einer Mischung aus Aether und Alkohol erhält man farblose Krystallkörner des *Silbersalzes*, welches bei freiwilligem Verdunsten seiner wässrigen Lösung kleine Platten bildet. Dieselben bestehen bei 120° getrocknet aus:

$$C_{12}H_5Ag_2N_2S_4O_{12},$$

und schwärzen sich beim Kochen mit Wasser.

Von der Klasse der Disulphosäuren kannten wir bisher nur wenige Glieder, nämlich Berzelius' Naphthalinunterschwefelsäure (Laurent's Thionaphthalinsäure), Magnus' Aethionsäure und Hilkenkamp's Dithiobenzolsäure (welche auch Disulphophenyldiaminsäure genannt werden kann). Den Zusammenhang der letztern mit der von den Verf. dargestellten Disulphanilsäure veranschaulicht folgendes Schema, in welchem mehre hypothetische Glieder vorkommen, die der Versuche zu ihrer Darstellung harren.

Kohlenwasserstoffe und deren Substitute.	Sulphosäuren.	Disulphosäuren.
$C_{12}H_6$ Benzol.	$C_{12}H_6S_2O_6$ Sulphobenzolsäure.	$C_{12}H_6S_4O_{12}$ Disulphobenzolsäure.
$C_{12}\{^{H_5}_{NO_4}$ Nitrobenzol.	$C_{12}\{^{H_5}_{NO_4}\}S_2O_6$ Nitrosulphobenzolsäure.	$C_{12}\{^{H_5}_{NO_4}\}S_4O_{12}$
$C_{12}\{^{H_5}_{NH_2}$ Anilin.	$C_{12}\{^{H_5}_{NH_2}\}S_2O_6$ Sulphanilsäure.	$C_{12}\{^{H_5}_{NH_2}\}S_4O_{12}$ Disulphanilsäure.
$C_{12}{}^{H_4}_{(NO_4)_2}$ Dinitrobenzol.	$C_{12}{}^{H_4}_{(NO_4)_2}\}S_2O_6$	$C_{12}{}^{H_4}_{(NO_4)_2}\}S_4O_{12}$
$C_{12}{}^{H_4}_{(NH_2)_2}$ Phenyldiamin?	$C_{12}{}^{H_4}_{(NH_2)_2}\}S_2O_6$	$C_{12}{}^{H_4}_{(NH_2)_2}\}S_4O_{12}$ Dithiobenzolsäure.

LXXII.
Ueber stickstoffhaltige Basen.

Um stickstoffhaltige organische Basen darzustellen, hat Dr. Sonnenschein versucht, die Chlor- oder Jodverbindungen organischer Radikale durch die Stickstoffverbindungen verschiedener Metalle zu zersetzen und es ist ihm gelungen, mehrere Basen durch Einwirkung des Jodäthyls auf Quecksilberamidchlorid zu erhalten (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 20).

Wenn 1 Th. weisser Präcipitat, mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, und $1^1/_2$ Th. Jodäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre im Wasserbad Tage lang erhitzt werden, so befinden sich in der Röhre am Boden goldgelbe Krystalle, darüber eine dunkelbraune dicke Flüssigkeit und über dieser eine fast farblose Lösung. Aus dem geöffneten Rohr entweicht kein Gas.

Die goldgelben Krystalle, dem Musivgold ähnlich, mit warmem absoluten Alkohol ausgewaschen, bilden Würfel mit Oktaëder- und Dodekaëderflächen, werden durch das Sonnenlicht unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt, sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und bestehen aus einer Verbindung von Quecksilberjodid mit Jodteträthylammonium und einem Jodteträthylammonium, in welchem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Quecksilber ersetzt ist: $C_{32}H_{39}N_2Hg_8J_9$ =

$$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\rangle NJ + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\Hg\end{matrix}\right\rangle NJ + 7HgJ.$$

Diese ungewöhnliche Zusammensetzung erhellt weniger aus der Elementaranalyse, die erhebliche Schwierigkeiten und Fehlerquellen darbietet, als aus der Zersetzung. Wenn nämlich die Krystalle mit Silberoxyd digerirt und die dabei erhaltene stark alkalische Lösung eingedampft wird, so scheiden sich schwarze krystallinische Schuppen aus, die beim Erhitzen in Quecksilber, Kohle und brenzliche Produkte zerfallen. Die Menge Quecksilber, welche

der Verbindung durch Silberoxyd nicht entzogen ist, beträgt gerade 1 Atom, wie sich auf leichte Art durch Behandlung der Krystalle mit Jodkaliumlösung darthun lässt, wobei ebenfalls Quecksilber abgeschieden wird. Dampft man die alkalische Lösung, von der Zersetzung durch Silberoxyd resultirend, zur Trockne und glüht, so entweichen Triäthylamin und Aetheringas. Sättigt man sie aber sogleich mit Salzsäure und verdampft die Lösung, so scheiden sich glänzende Prismen von Teträthylammonium-Quecksilberchlorid, $C_{16}H_{20}NCl + HgCl$, aus und die Mutterlauge enthält zerfliessliches Teträthylammoniumchlorid. Für die neue Base schlägt der Verf. den Namen *Mercuroteträthylammonium* vor. Die erwähnten gelben Krystalle zeigen ausser den oben angeführten Eigenschaften noch folgendes Verhalten: Bei 150° schmelzen sie und sublimiren theilweis, dann verflüchtigt sich ein braunes Oel, welches unter Abscheidung von Kohle, brenzlicher Produkte, Quecksilberjodid und einer glänzenden schuppig-krystallinischen Quecksilberver bindung sich zersetzt. Die dabei entweichenden Gase riechen unangenehm und reagiren alkalisch. Durch Kalilauge werden die gelben Krystalle theils gelöst, theils dunkler gefärbt durch Bildung eines harzähnlichen Körpers, welcher unter Abscheidung von Quecksilber bei weiterem Erwärmen sich löst. Die aus der erkaltenden Kalilauge sich absondernden weissen perlglänzenden Schuppen röthen sich durch Erwärmen, Reiben oder Alkohol. Salpetersäure zersetzt die gelben Krystalle unter Ausscheidung von Quecksilberjodid. Chlor und Brom treiben daraus alles Jod aus und die Masse erstarrt zu fettig glänzenden Krystallen. Chlorwasserstoffsäure löst die Verbindung im Kochen und lässt beim Erkalten grünlich-gelbe seidenglänzende Krystalle ausscheiden.

Die oben erwähnte oberste helle Schicht der Lösung von der Zersetzung des Präcipitats mit Jodäthyl enthält Quecksilberchlorid, Salmiak und eine in schönen Krystallen zu gewinnende Verbindung von Quecksilberchlorid-Teträthylammoniumchlorid.

Die schwere ölartige dunkelbraune Flüssigkeit, durch Erwärmen vom überschüssigen Jodäthyl befreit, erstarrt

krystallinisch. Aether-Alkohol löst den Rückstand und giebt beim langsamen Verdunsten gelbliche Krystallnadeln und schliesslich ein Haufwerk von Teträthylammoniumjodid und Quecksilberjodid.

Die Krystallnadeln zerfallen durch mehrmaliges Lösen und Umkrystallisiren in verschiedene Verbindungen, die aus Quecksilberjodid mit Aethyl-, Diäthyl- und Triäthylaminjodid bestehen. Sämmtliche Basen wurden durch Destilliren mit Kalihydrat ausgetrieben, an Salzsäure gebunden und daraus die Platinchlorid-Doppelsalze gewonnen. Es wurden sowohl die gelben, glimmerartig glänzenden Blätter von $C_4H_7NHCl + PtCl_2$, als die orangefarbigen, leicht löslichen Krystalle von $C_8H_{11}NHCl + PtCl_2$, als die rothen, grossen Krystalle von $C_{12}H_{15}NHCl + PtCl_2$ analysirt.

Die Zersetzung des Jodäthyls mit dem weissen Präcipitat lässt sich nun durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$6.(HgCl + HgNH_2) \text{ und } 14.(C_4H_5J) =$$
$$C_{16}H_{20}NJ + C_{16}\begin{matrix}H_{19}\\Hg\end{matrix}NJ + 7HgJ,$$
$$C_{12}H_{15}NHJ + 2HgJ, C_8H_{11}NHJ + HgJ,$$
$$C_4H_7NHCl + HgCl, NH_4Cl \text{ und } 3HCl.$$

LXXIII.

Ueber die Constitution des Knallquecksilbers.

Die bisherige, in vielfacher Rücksicht unbefriedigende Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der Knallsäure, wonach sie als zweibasig und polymer der Cyansäure betrachtet wurde, hat zwei neue, durch Versuche unterstützte Interpretationsweisen hervorgerufen, welche beide sich sehr ähnlich sind und an die zuerst von Gerhardt (in der älteren Auflage seines Lehrbuchs der organischen Chemie) angedeutete anknüpfen. Der letztgenannte Chemiker ging von der Voraussetzung aus, dass wegen

der explosiven Eigenschaften der knallsauren Salze nicht der Stickstoff als Cyan, sondern theilweise als NO_4 vorhanden sein müsse und gab als Typus der Säure C_4H_3N, als Formel der Säure selbst $C_4N(NO_4)H_2$. Der Umstand jedoch, dass bei verschiedenen Zersetzungen knallsaurer Salze auch stets Cyanverbindungen sich bilden, führte A. Kekulé (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, p. 200) auf die Idee, dass die Hälfte des Stickstoffs in der Säure als NO_4, die andere Hälfte als C_2N vorhanden sei. Daraus folgt aber ferner, dass auch der Kohlenstoff zur Hälfte auf eine andere Art gebunden angesehen werden muss und während die eine Hälfte desselben als Cyan austritt, muss die andere Hälfte mit dem Rest der Zusammensetzungsbestandtheile eine zur Methylgruppe gehörige Verbindung darstellen. Sieht man sich unter den letzteren, so weit sie bekannt sind, um, so bieten sich sogleich als beste Analogie dar Chlorpikrin und Acetonitril:

C_2NO_4 Cl Cl Cl Chlorpikrin.
C_2 H H H C_2N Acetonitril (Cyanmethyl).
C_2NO_4 H H C_2N hypothetische Knallsäure.
C_2NO_4 Hg Hg C_2N Knallquecksilber.

Die Knallsäure ist darnach ein Cyanmethyl, in welchem 1 At. Wasserstoff durch NO_4 ersetzt ist und ein Nitrokörper in dem Sinne wie das Chlorpikrin und das Knallquecksilber wäre demnach ein Nitro-Acetonitril, dessen zwei Wasserstoffatome durch 2 At. Quecksilber vertreten sind.

Zufolge dieser Anschauung war es zu erwarten, dass durch Behandlung mit Chlor das Knallquecksilber Chlorcyan und Chlorpikrin liefern würde und das von Liebig bei einem solchen Versuch erhaltene Oel, welches er nicht näher untersuchte, widersprach jener Erwartung keineswegs. Der Verf. unterwarf daher das aus 1 Pfund Quecksilber erhaltene Knallpräparat unter Wasser einer Behandlung mit Chlorgas, bis alles Salz gelöst war, und erhielt dabei ein gelbes, bisweilen blaugrünes Oel und eine wässerige Flüssigkeit. Letztere enthielt gasförmiges Chlorcyan, welches beim Erwärmen entwich und mit Kalium gelinde erwärmt unter Feuererscheinung Chlor- und Cyan-

kalium lieferte, und gab beim Eindampfen reines Quecksilberchlorid. Das Oel roch durchaus wie Chlorpikrin, ging bei der Destillation mit Wasser in den ersten Antheilen über und explodirte mit Kalium, konnte aber schlechthin nicht zu reinem Chlorpikrin verarbeitet werden, denn selbst ein bei 110° erhaltener Destillatantheil gab nahe 5 p. C. Chlor zu viel und der Verf. setzt dies auf Kosten einer hartnäckig anhängenden Verunreinigung von Chlorkohlenstoff.

Dass bei der Zersetzung durch Chlor nicht etwa auch Kohlensäure frei werde, prüfte der Verf. durch Behandlung einer Unze des Knallpräparats mit Brom.

Das Schema der Zersetzung ist zwar einfach dieses: $C_2NO_4HgIIgCy$ und $6Cl = C_2NO_4Cl_3$, CyCl und 2HgCl, aber dem Chlorpikrin sind das bei Einwirkung des Chlors auf feuchtes Chlorcyan sich bildende sogenannte Chlorcyanöl und etwas Chlorkohlenstoff beigemengt.

Durch Destillation von Knallquecksilber mit Chlorkalk gewinnt man dagegen reines Chlorpikrin, welches zwischen 112—116° destillirte und bei der Analyse 64,93 p. C. Chlor (die Rechnung verlangt 64,75) gab.

Wenn nun auch die Erzeugung von Chlorpikrin die obige rationelle Formel des Knallquecksilbers $C_2NO_4Hg_2Cy$ nicht unwiderleglich erhärtet, da sehr viele Nitrokörper dasselbe Produkt geben, so beweist sie wenigstens das Vorhandensein eines Nitrokörpers und die gleichzeitige Entstehung von Chlorcyan stützt die obige Formel nicht unbedeutend.

Die Zerlegung des Knallquecksilbers durch Schwefelwasserstoff lieferte im Einklang mit Liebig's früheren Versuchen eine nach dem Verdunsten des überschüssigen Schwefelwasserstoffs an der Luft völlig neutrale Flüssigkeit, die mit Alkalien Ammoniak entwickelte und beim Verdunsten Schwefelcyanammonium hinterliess. Man hat für diese Verbindung bisher gewöhnlich die Gleichung:

$$C_4N_2O_4Hg_2 \text{ und } 6HS = 2H\ddot{C}y, 2HgS \text{ und } 2\dot{H}$$

aufgestellt, aber dabei etwas sehr Wichtiges, nämlich die *Entwickelung* von Kohlensäure während der Zersetzung,

übersehen. Dass nicht aller im Knallpräparat enthaltene Kohlenstoff in die Verbindung als Schwefelcyan übergeht, lehrt schon die von Gay-Lussac und Liebig ausgeführte Schwefelbestimmung in der gebildeten schwefelhaltigen Säure. Directe Behandlung von Knallquecksilber in siedendem Wasser mit Schwefelwasserstoff oder mit Schwefelbaryum lässt im erstern Fall viel freie Kohlensäure, im zweiten Fall viel kohlensauren Baryt erkennen*), aber bei genauerer Untersuchung der Mengen des $\dot{Ba}\ddot{C}$ zum HgS konnten keine übereinstimmende Resultate erhalten werden. Jedenfalls geht daraus hervor, dass die bisher gewöhnliche Gleichung für Zersetzung des Knallquecksilbers durch Schwefelwasserstoff nicht richtig ist und dass man eher annehmen darf, die im ersten Moment bei Abscheidung des Schwefelquecksilbers frei werdende Knallsäure zersetzt sich mit Schwelwasserstoff sofort in $2\ddot{C}$ und $NH_4\ddot{C}y$.

Die Entstehung der Fulminursäure (Isocyanursäure) (s. dies. Journ. LXVI, 355. 459) aus dem Knallquecksilber erklärt der Verf. durch Aufnahme von Wasser und Abscheidung von Kohlensäure und Ammoniak:

$2.C_2(NO_4)H_2Cy$ und $2\dot{H}=2\ddot{C},NH_3$ und $C_2(NO_4)Cy_2H_3O_2$;

die Bildung des Knallquecksilbers aus Alkohol und Salpetersäure vergleicht er mit der des Chloroforms, indem die Stelle der 3 Atome Chlor in letzterem 2 Atome Quecksilber und 1 At. Cyan im Knallquecksilber einnehmen und das Atom H in der Restgruppe C_2H durch NO_4 ersetzt wird. Dafür spricht die Thatsache, dass, wenn das Gemenge von Alkohol mit Salpetersäure, so wie es gewöhnlich zur Darstellung des Knallquecksilbers gebraucht wird, statt mit Quecksilber mit Kochsalz vermischt wird,

*) Die Entwicklung von Kohlensäure bei Behandlung des Knallquecksilbers mit Schwefelwasserstoffammoniak kann ich bestätigen. Vor 5 Jahren habe ich ebenfalls vergebliche Versuche gemacht, übereinstimmende Zahlen zu erhalten. Sie entwich stets erst in reichlicher Menge, wenn das Knallpräparat längere Zeit mit einer Portion des Schwefelsalzes gekocht hatte. W.

ein Oel von den Eigenschaften des Chlorpikrins über
Diese Entstehung des Chlorpikrins zeigt die nahe Be
hung des letztern zum Chloroform, wie sie schon G
hardt vermuthete, obwohl bis dahin nur aus Nitrokör
die Bildung des Chlorpikrins bekannt war.

L. Schischkoff (Ann. d. Chem. u. Pharm. Cl,
leitet die Knallsäure von dem Typus Biuret ab, wel
er die rationelle Zusammensetzung $(C_2O_2NH)_2NH_2$ (
Wird darin der Wasserstoff des Ammoniaks durch
dreibasische Radikal $C_4H_2(NO_4)$ ersetzt, so entsteh
Knallsäure $(C_2O_2NH)_2.N(C_4H_2[NO_4])$ und diese Form
präsentirt 3 Molecule Ammoniak. Analog lässt sic
Fulminursäure auf den Typus Harnstoff $C_2O_2.NH.NH$
rückführen, ihre Formel wird $C_2O_2NH.N(C_4H_2[NO_4]$
repräsentirt 2 Molecule Ammoniak. Wenn diese Ansch
gegründet sein soll, so muss die Anwesenheit von N
jenen Verbindungen und die Präexistenz einer Gr
die man als nitrirtes Acetonitril ansprechen kann, bew
werden. Dies hat der Verf. an der Isocyanursäure
sucht und es ist ihm einerseits nach dem Rath von
kuĺé gelungen, durch Destillation der Säure mit Chl
reines Chlorpikrin, also eine Verbindung mit der G
NO_4, zu erhalten. Aber er hat noch entscheidendere
sachen für die Präexistenz der Gruppe $C_4H_2(NO_4)$ g
nen. Da die mit der Cyanursäure isomere Fulminu
2 Atome Wasserstoff enthält, die nicht durch Metall
tretbar sind so wurde versucht, sie durch NO_4 zu ers
Dies gelang vermittelst einer Mischung von Schwefe
Salpetersäure. Ohne Entweichen rother Dämpfe, aber
Kohlensäureentwickelung bildete sich eine dem Ca
ähnliche, durchdringend unangenehm riechende Verbi
von 41,5° Schmelzpunkt, die entzündlich ist, bei 22
plodirt und aus $NC_4(NO_4)_3$ besteht also *Trinitro-Acetoni*

$$\underbrace{(C_2O_2NH.NC_4H_2[NO_4]}_{\text{Isocyanursäure}} \text{ u. } 2\dot{H}\ddot{\ddot{N}} = \underbrace{NC_4[NO_4]_3}_{\text{Trinitro Acetonitril}}, 2\dot{H}, 2\ddot{C} \text{ u.N}$$

Alkohol, Alkalien, Wasser und Schwefelwassersto
ken sehr heftig auf diese Substanz ein und durch let
entsteht ein weisser, in Wasser und Alkohol löslich

ber unlöslicher Körper, $NC_4(NO_4)_2(NH_4)$, welcher als tonitril zu betrachten ist, in welchem 2 At. H durch O_4 und 1 H durch NH_4 ersetzt sind. ($NC_4[NO_4]_3$ und $=8S, 4\dot{H}$ u. $NC_4[NO_4]_2[NH_2.H_2]$). Mit Kali gekocht entkelt diese Verbindung Ammoniak und giebt ein die ppe NO_4 enthaltendes Kalisalz und mit Silberoxyd ein önes Salz, welchem der Verf. die Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_4(NO_4)_2(NH_4) \\ NH_3Ag \end{matrix}\right\} O_4$$

heilt, welches also dem Typus der Essigsäure angehört.

Bei dem Versuch, vermittelst Einwirkung von Wasser trinitroessigsaure Ammoniak darzustellen, wurden blos Zersetzungsprodukte desselben erhalten, nämlich aus $NO_4)_3N$ u. $4\dot{H}=2\ddot{C}$ u. $C_2(NO_4)_3.NH_4$. Die letztere Verbing ist gelb, krystallisirt, erhält sich aber nur wenige ge.

Wendet man statt Wasser Alkohol an, so bildet sich selbe Verbindung $C_2(NO_4)_3.NH_4$, aber die Kohlensäure weicht nicht, sondern trägt zur Entstehung einer ätherigen, bisher noch nicht untersuchten Verbindung bei, vielleicht der Sulphometholsäure analog ist.

Ueber den Zusammenhang der Knallsäure mit der Isoanursäure hat der Verf. seine frühere Ansicht (s. dies. urn. LXVI, 365) nicht geändert, und dass $2.C_4N_2H_2O_4$ $C_6N_2H_2O_6$ und C_2O_2NH zerfallen, beweist nicht nur der halt des gelben Niederschlags, der bei der Behandlung n Knallquecksilber und Chlorkalium entsteht, an Kohlenoff und Stickstoff, sondern die wirkliche Anwesenheit les cyansauren Salzes darin.

Die Entstehung der Knallsäure aus Alkohol und Salpetersäure erklärt der Verf. so: die erste Phase der Einwirkung ist $C_4H_6O_2$ und $2\ddot{N}=2.\dot{H}\dot{C}y$ und $4\dot{H}$ und Bildung von Nitroessigsäure, die zweite gegenseitige Zersetzung der letztern mit der Cyansäure:

$$\left.\begin{matrix} H_2(NO_4) \\ H \end{matrix}\right\} O_4 \text{ u. } 3.\dot{H}\dot{C}y = 2\ddot{C}, 2\dot{H} \text{ u. } (C_2O_2NH)_2.NC_4H_2(NO_4).$$

Dieser Process wäre demnach dem der Bildung von Trigensäure analog:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_2\\H\end{matrix}\right\} O_2 + 3\,.\,\dot{H}\dot{C}y = 2\ddot{C}\text{ u. }(C_2O_2NH)_2\,.\,NH_2(C_4H_3).$$

Der Verf. hält eine Verdoppelung der sonst üblichen Formel der Knallsäure nach der von ihm angegebenen Schreibweise theils deshalb für zweckmässig, weil sich alle Reactionen, namentlich die Gladstone's (Entstehung von Harnstoff und Schwefelblausäure) am leichtesten so erklären lassen, theils weil man in seiner Formel auch sogleich den Unterschied zwischen dem zur Cyangruppe gehörigen und dem im Acetonitril rückständigen Wasserstoff überschaue.

Schliesslich theilt der Verf. mit, er glaube auch das Mononitro-Acetonitril gewonnen zu haben, welches als ein mit blauer Farbe brennendes, ähnlich wie Cyan riechendes und essigsaure Eisenoxydlösung roth färbendes Gas entweiche, wenn man auf Isocyanursäure Schwefelsäure einwirken lasse.

LXXIV.

Zersetzung der Proteïnkörper.

Ausser den beiden schon früher (s. dies Journ. LXII, 512) beschriebenen Zersetzungsprodukten von Albuminsubstanzen hat Dr. Mühlhäuser (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 171) aus der Mutterlauge des terpenthinähnlichen noch andere abgeschieden, und zwar zunächst ausser wechselnden Mengen von Oxalsäure zwei nicht flüchtige Verbindungen, von denen die eine ölartig flüssig (A), die andere in Körnern krystallisirbar (B) ist. Man erhält dieselben leicht auf folgende Art:

Die von Salpetersäure durch Abdampfen völlig und von Salzsäure grossentheils befreite concentrirte Mutterlauge, aus welcher Oxalsäure und deren Alkalisalze herauskrystallisirt sind, wird mit dem 3 — 4fachen Volumen

Wasser vermischt. Dabei scheidet sich unter Entwickelung eines aromatischen Geruchs die Verbindung (A) in braunrothen Tröpfchen aus, die sich auf dem Boden ansammeln. Die davon getrennte, wieder eingedampfte Mutterlauge setzt nach einigen Tagen braune krystallinische Kugeln der Verbindung (B) ab. Die Ausbeute an (A) ist ungefähr eben so gross wie die an Chlorazol und an dem terpenthinähnlichen Körper zusammengenommen, die an (B) aber nur etwa $^1/_4$ so gross, die an Oxalsäure ungefähr gleich der an Chlorazol.

Die Verbindung (A) ist tief braunroth, wenn aus salzsaurer, heller, wenn aus salpetersäurehaltiger Lauge erhalten, riecht angenehm gewürzig, reagirt sauer und löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser. Sie ähnelt dem früher beschriebenen terpenthinähnlichen Körper in vielen Stücken, wird in der Kälte undurchsichtig und starr, aber durchaus nicht krystallinisch und ist nur dünnflüssiger. Mehrmals in Alkohol gelöst, durch Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet hatte sie die Zusammensetzung:

					Berechnet.
C	35,52	35,14	35,4		35,57
H	4,4	4,4	4,3		4,15
Cl	—	—	23,42	23,41	24,2
N	3,2	—	—	—	3,1
O	—	—	—	—	32,8

für welche sich die empirische Formel $C_{26}H_{18}Cl_3NO_{18}$ berechnen lässt, aber keine Verbindung mit Basen war zu erhalten, die zur Controle des Atomgewichts geeignet gewesen wäre.

Die Verbindung (B) lässt sich durch oft wiederholtes Umkrystallisiren als schneeweisses, geruchloses Pulver erhalten, welches zum grossen Theil unzersetzt in feinen mikroskopischen Nadeln bei 212° C. sublimirbar ist. Dieselben sind schwer in kaltem, leicht in kochendem Wasser löslich, ferner in 39 Th. Alkohol und 83 Th. Aether; die Lösung reagirt sauer. Die characteristischen Eigenschaften

des Silbersalzes dieses Körpers, so wie die Zusammensetzung in 100 Th.:

				Berechnet.
C	41,1	40,9	41,1	41,38
H	3,58	3,8	3,6	3,45

bewiesen seine Identität mit Fumarsäure ebenso wie die Atomgewichtsbestimmungen der Silber-, Baryt- und Kali-Salze.

Einwirkung der Salpetersäure auf die nicht flüchtigen Zersetzungsproducte der Proteïnkörper.

I. Wenn der früher (dies. Journ. LXII, 513) mit der Formel $C_{24}H_{12}Cl_3NO_8$ belegte Körper mit dem Hundertfachen an rauchender Salpetersäure destillirt wird, so bilden sich drei Produkte, von denen das eine leicht flüchtig, dem Chlorazol äusserlich sehr ähnlich, aber von andrer Zusammensetzung ist, nämlich $C_4H_2Cl_2N_2O_8$. Diese Verbindung kann als ein Glykokoll betrachtet werden, in welchem 3 Atome Wasserstoff substituirt sind $C_4Cl_2\begin{matrix}H_2\\NO_4\end{matrix}$.

Das zweite Produkt krystallisirt aus dem Retorteninhalt in feinen seidenglänzenden Nadeln, die angenehm benzoëartig riechen, unzersetzt sublimiren, leicht in Alkohol sich lösen, in heissem Wasser ölig schmelzen und dann sich lösen und stark sauer reagiren. Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht der Formel $C_{14}H_4Cl_2O_6$, ist also die der Bichlorsalicylsäure, aber die Eigenschaften sind davon verschieden; denn sie löst sich leicht in Salpetersäure und scheidet sich beim Erkalten unverändert wieder aus, was die Bichlorsalicylsäure nicht thut. Indessen konnte kein gut characterisirtes Salz der Säure zur Controle der Formel genommen werden.

Das dritte Produkt, welches aus der Mutterlauge der beiden vorigen durch heisses Wasser abgeschieden wird, ist klar, schwach gelbröthlich, lässt sich trocken in Fäden ziehen, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, und warmer Salpetersäure. Es reagirt sauer, zieht *leicht* Wasser an, stösst beim Erhitzen zum Husten reizende

)ämpfe von eigenthümlichem Geruch aus und ist unver-
.ndert flüchtig. Die Analyse führte zu der Formel:

$C_{12}H_3Cl_2NO_6$.

C	33,4	34,2	34,26	
H	1,6	1,8	1,9	
Cl	33,3	33,75	34,1	35,0
N	6,6	7,5		

Das Kali- und Natronsalz sind krystallinisch und ent-
ıalten 1 Atom Basis, die andern mehr Basis. Man kann
lie Formel als eine substituirte Carbolsäure betrachten

$\begin{matrix} H_3 \\ C_{12}Cl_2O_2 \\ NO_4 \end{matrix}$, aber die von Laurent aus Steinkohlenöl dar-
gestellte Verbindung von gleicher Zusammensetzung hat
ganz andre Eigenschaften.

Ausser diesen drei Produkten, von welchen das letzt-
genannte das überwiegende ist, bilden sich noch flüchtige
fette Säuren, namentlich Baldriansäure.

II. Bei der Einwirkung der Salpetersäure auf den oben
bezeichneten Körper $C_{26}H_{18}Cl_3NO_{18}$ entstehen ebenfalls drei
Hauptprodukte unter ganz ähnlichen Erscheinungen Es
destillirt mit der salpetrigen Säure eine Flüssigkeit mit
ıllen äussern Characteren des Chlorazols über, welche aber
ine andere Zusammensetzung hat, nämlich $C_4HCl_2NO_{10}$,
n 100 Th.:

			Berechnet.
C	13,05	13,2	12,6
H	0,7	0,8	0,52
Cl	36,8	—	37,36
N	7,8	—	7,3

Es ist jedoch nicht zu übersehen, dass während der
'erbrennung mit $\dot{P}b\dddot{C}r$ Stickoxyd sich gebildet hatte.
Väre die eben aufgestellte Formel richtig, so könnte
ıan dieses Chlorazol als eine substituirte Glykolsäure be-
:achten: $\begin{matrix} H \\ C_4Cl_2O_6 \\ NO_4 \end{matrix}$.

Das zweite Produkt scheidet sich feinpulverig aus,
:rystallisirt aber aus Alkohol in farblosen, feinen, stern-
örmig gruppirten Nadeln, ist schwerer löslich in heissem

Wasser, als die entsprechende Verbindung unter I., leicht löslich in Alkohol, schmilzt und sublimirt in zum Husten reizenden Dämpfen. Die Resultate der Analyse führen zu der Formel $C_{16}H_6Cl_2O_4$.

				Berechnet.
C	45,8	46,1	45,1	46,8
H	3,05	3,03	—	2,9
Cl	34,42	33,75	36,51	34,6

welche eine gechlorte anisylige Säure repräsentirt. Aber die Identität damit konnte durch keine weitern Thatsachen erwiesen werden und das Auftreten einer unvollkommen oxydirten Substanz unter solchen Umständen hat sehr viel Unwahrscheinliches. Die Ausbeute an diesem Zersetzungsprodukt beträgt nur etwa $^1/_{50}$ der angewandten Substanz.

Das dritte Hauptprodukt ist ölartig, klar, hellgelb, geruchlos, bitter, stark sauer reagirend und man erhält es durch Abdestilliren der überschüssigen Salpetersäure, Behandeln mit Wasser und Erwärmen rein. Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Wasser, ist flüchtig und sublimirt mit weissen eigenthümlich riechenden Dämpfen. Die dickflüssige Verbindung zieht leicht Wasser an und wird dünnflüssig. Bei 100° getrocknet besteht sie aus $C_{24}H_{16}Cl_2NO_{18}$.

				Berechnet.
C	33,24	33,11	33,05	33,9
H	4,05	3,9	3,8	3,8
Cl	25,0	24,77	—	25,0
N	3,3	3,3		3,2

Ob diese Formel aber das wirkliche Aequivalent sei, liess sich durch ihre Verbindungen mit Basen durchaus nicht ermitteln.

Die bisher beschriebenen Produkte der Zersetzung von Eiweiss-Substanzen mittelst Salpetersäure gestatten noch keinen Schluss rückwärts auf die Constitution des Albumins, schon deshalb nicht, weil sie selbst noch bestätigender Thatsachen für ihre angenommene Zusammensetzung bedürfen. Diese zu erringen, ist des Verf. weiteres Bestreben.

LXXV.

dentität des Phaseomannits mit dem Inosit.

Bei seinen weiteren Untersuchungen über die früher s. dies. Journ. LXIX, 299) beschriebene Zuckerart ist Dr. H. Vohl (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 50) zu dem Resultat gelangt, dass dieselbe mit dem Inosit identisch sei.

Die Bereitungsweise wurde insofern vereinfacht, als aus dem ungegohrenen bis zur Syrupsdicke eingedampften Bohnensaft durch 90procentigen Alkohol die Zuckerart in krystallinischen Krusten sich ausscheiden liess und durch mehrmaliges Auflösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle wurde die Substanz bei freiwilligem Verdunsten in grossen farblosen rhombischen Tafeln und Prismen frei von jeder Verunreinigung erhalten.

Die früher angeführten Eigenschaften des Phaseomannits wurden an der neu bereiteten Substanz im Allgemeinen bestätigt gefunden, aber die Zusammensetzung $C_{21}H_{21}O_{20}$ war unrichtig, augenscheinlich wegen Verunreinigung mit ein wenig fremdartigen Körpern. Die erneuten Analysen mit reiner Substanz, bei 100° C. getrocknet, ergaben die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{12}$, in 100 Th.:

			Berechnet.
C	40,05	40,00	40,00
H	6,67	6,69	6,66
O	—	—	33,34

Da der Wassergehalt der krystallisirten Verbindung 6,77 und 16,86 p. C. betrug, so ist letztere $= C_{12}H_{12}O_{12} + 4\dot{H}$. Das ist die Formel des Inosits. Dass die Substanz aber auch wirklich Inosit sei, bestätigte die characteristische Reaction mit Salpetersäure, Ammoniak und Chlorcalcium. Was Cloëtta als sehr bezeichnend für den Inosit angiebt (s. dies. Journ. LXX, 113), konnte der Verf. nicht beobachten, es bildete sich nämlich beim Kochen seiner Inositlösung mit alkalischer weinsaurer Kupferoxydlösung kein Niederschlag und die grünlich blaue Farbe in der Wärme machte beim Erkalten wieder einer blauen Platz. Der Verf.

vermuthet daher, dass Cloëtta's Inosit durch irgend eine Substanz, welche das Kupfersalz reducirte, verunreinigt gewesen sein mag, um so mehr, als dieser Inosit auch Schwefelsäure bei 100° schwärzte, was reiner Inosit nicht thut.

Durch Eintragen entwässerten Inosits in das erste Hydrat der Salpetersäure, was ohne Gasentwicklung vor sich geht, und nachherigen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure erhält man entweder ein Pulver oder eine ölige krystallinisch erstarrende Masse von *Nitroinosit*, der nach dem Auswaschen mit Wasser aus 80procentigem Weingeist in farblosen Rhomboëdern krystallisirt. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, wasserfrei, schmilzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die erst nach einigen Tagen krystallinisch wird, und explodirt stark beim schnellen Erhitzen oder Schlagen auf einem Amboss. Sie wird durch verdünnte Säuren nicht angegriffen, durch concentrirte zersetzt, löst sich in Kali unter Ammoniakentwickelung mit brauner Farbe und diese Lösung reducirt aus ammoniakalischer Silberlösung metallisch spiegelndes Silber, aus erwärmter weinsaurer Kupferoxydlösung krystallinisches Kupferoxydul.

Wird Nitroinosit mit Ammoniak und Chlorcalcium auf Platinblech vorsichtig erwärmt, so bildet sich nur selten um den Krystall eine rosenrothe Färbung. Dies geschieht aber stets, wenn der Krystall zuerst mit Salpetersäure, dann mit Ammoniak und Chlorcalcium behandelt wird.

Aus der Mutterlauge von der Bereitung des Inosits, die zu einer kleisterähnlichen Masse eintrocknet, erhält man durch Zusatz von ammoniakalischer Chlorcalciumlösung einen dunkelrothen Niederschlag. Dampft man von der Mutterlauge etwas mit Salpetersäure auf Platinblech fast zur Trockne, befeuchtet mit Ammoniak und Chlorcalcium und erwärmt vorsichtig die eingetrocknete Masse, so bildet sich ein dunkel purpurfarbiger Fleck. Man erhält auch diese Reaction, wenn Inosit zuerst mit Salpetersäure, dann mit Kalkhydrat behandelt wird.

LXXVI.

Ueber das Verhältniss der Phosphorsäure zum Stickstoff in einigen Samen.

Ausgehend von der Ansicht, dass nicht alle mineralischen Bestandtheile einer Pflanze gleiche Bedeutung für gewisse organische Verbindungen oder bestimmte Gruppen derselben haben und dass andrerseits gewisse organische Bestandtheile stets gewisse unorganische im Geleit führen, z. B. die eiweissartigen Stoffe die Phosphorsäure, hat W. Mayer (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 129) eine umfangreiche analytische Arbeit über den Gehalt verschiedener Samen an Asche, speciell an Phosphorsäure, und deren Verhältniss zum Stickstoff unternommen. In der Voraussetzung, dass der Stickstoffgehalt wesentlich den eiweissartigen Körpern angehöre, liesse sich alsdann ein Schluss gewinnen, welche Mengen von Phosphorsäure und Basen zur Bildung der verschiedenen Eiweissstoffe, wie Legumin, Kleber und Albumin, erforderlich sind, angenommen, dass überhaupt die Existenz der Eiweisskörper unausweichlich an das Vorhandensein der Phosphorsäure gebunden sei.

Die Samen, welche der Verf. untersucht hat, sind solche von Roggen, Weizen, Gerste, Hafer, ausserdem wurden noch einige Hülsenfrüchte und mehrere Sorten Mehl, Gries und Kleie analysirt. Die Getreidearten stammten aus Schleissheim in Oberbayern (Boden: Kalk mit seichter Krume, darunter Isargerölle), aus Mönchshofen in Niederbayern (Boden: Lehm, Donaualluvium), aus Illerfeld in Schwaben (Boden: unbekannt), aus Oberfranken: a. Geisfeld (schwarzer Jura), b. Litzendorf (brauner Jura), c. Tiefenellern (weisser Jura), aus Triersdorf in Mittelfranken (Boden: sandiger Lehm), aus Gelchheim in Unterfranken (fetter Thon) und aus Gerhardsbrunn und Martinshöhe in der Rheinpfalz (Boden unbekannt).

Die Samen waren vorsichtig ausgelesen, zwischen einem Tuch gerieben und abgesiebt und fast sämmtlich 6 Wochen in einem trocknen Zimmer aufbewahrt, dann bei 100° völlig ausgetrocknet und hierauf eingeäschert. Die *Verbrennung* geschah erst in Porzellanschalen bei

möglichst niedriger Temperatur, dann wurde in Platinschalen nach Befeuchtung mit Aetzbarytlösung im Wasserbad eingedampft, schliesslich in der Muffel die Einäscherung vollendet. Das Produkt, welches nie geschmolzen war, dampfte man mit rauchender Salpetersäure oder Königswasser zur Trockne, um stets vorhandenes Schwefelbaryum zu oxydiren, nahm mit verdünnter Säure auf und filtrirte die Lösung von Kieselsäure, Kohle und schwefelsaurem Baryt ab. Das Filtrat wurde mit Ammoniak nicht völlig neutralisirt, mit einer Mischung von Weinsäure, Bittersalz und Salmiak (in 1000 C.C. Wasser 15 Grm. Weinsäure, 6 Grm. $\dot{M}g\ddot{S}$ und 16,5 Grm. Salmiak), hierauf mit oxalsaurem Ammoniak und essigsaurem Natron und wenn noch Baryt vorhanden war, mit schwefelsaurem Ammoniak versetzt, um Kalk und Baryt zugleich zu entfernen. Aus dem Filtrat fällte man durch Ammoniak die Phosphorsäure, und die Schwefelsäure wurde durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und ein wenig Salpeter aus dem Gemenge von Kohle, schwefelsaurem Baryt und Kieselerde ausgezogen und wie gewöhnlich bestimmt. Diese von Strecker vorgeschlagene Methode zur Schwefelbestimmung ist indess ganz unzuverlässig, weil beim ersten Verkohlen auch in der geringsten Hitze schon Schwefel mit weggeht. Dies lehrt nicht nur die Reaction der Destillationsprodukte, sondern auch die Thatsache, dass, wenn man aus der auf solche Art in der mit Aetzbaryt bereiteten Asche gefundenen Menge Schwefel das Eiweiss berechnet und umgekehrt aus dem nach dem Stickstoffgehalt berechneten Eiweiss den Schwefelgehalt berechnet, gewaltige Differenzen herauskommen, so dass meist der direct gefundene Schwefel nur $^1/_5$ des aus dem Stickstoffgehalt berechneten beträgt. Als bestes Verfahren für die genaue Bestimmung des Schwefels fand der Verf. das Rüling's (s. dies. Journ. XXXVIII, 493).

Die Ermittelung des Stickstoffs geschah nach Will und Varrentrapp mit grossem Ueberschuss von Natronkalk, dessen Mischungsverhältniss 2 Gewichtsth. Natron auf 3 Th. wasserfreien Aetzkalk war.

In nachstehenden Tabellen tragen wir die Resultate der Analysen zusammen:

Procentiger Gehalt A. der lufttrocknen Samen an Phosphorsäure, Stickstoff und Wasser. B. der bei 100° getrockneten Samen an Phosphorsäure, Stickstoff und Asche.

	A.			B.			Auf 1,0 Theile Phosphors. kommen an Stickstoff.
	Phosphors.	Stickstoff.	Wasser.	Phosphors.	Stickstoff.	Asche.	
1. Roggen.							
Sommer-Roggen von Schleissheim	0,869	2,05	14,16	1,014	2,38	—	2,34
Winter- „ „ „	0,938	1,91	13,61	1,086	2,21	2,22	2,04
„ „ „ Brennberg	0,898	2,04	13,86	1,044	2,37	2,05	2,27
„ „ „ Mönchshofen	0,886	2,04	11,77	1,005	2,32	—	2,31
„ „ „ Tiefenellern	0,878	1,88	14,19	1,004	2,18	—	2,17
„ „ „ Geisfeld	0,875	1,89	14,24	1,019	2,19	—	2,15
„ „ „ Gelchsheim	0,867	1,95	13,12	0,998	2,25	—	2,25
„ „ „ Gerhardsbrunn	0,859	1,84	14,06	0,999	2,14	—	2,14
„ „ „ Illerfeld	0,856	2,04	13,59	0,991	2,36	—	2,38
„ „ „ Litzendorf	0,798	1,68	14,31	0,931	1,96	—	2,04
„ „ „ Triesdorf	0,779	1,65	13,74	0,903	1,91	2,07	2,11
2. Weizen.							
Sommer-Weizen von Schleissheim	1,025	1,99	13,47	1,185	2,29	2,19	1,93
Arnautischer W. „ „	0,903	1,65	14,33	1,053	1,93	—	1,83
Winter-Weizen von Triesdorf	1,019	2,02	12,43	1,163	2,31		1,99
„ „ „ Gelchsheim	1,003	2,00	13,16	1,156	2,31	2,04	1,99
„ „ „ Triesdorf (fast rein weiss)	0,999	1,96	13,10	1,149	2,26	—	1,97

	A.			B.			Auf 1,0 Theile Phosphors. kommen an Stickstoff.
	Phosphors.	Stickstoff.	Wasser.	Phosphors.	Stickstoff.	Asche.	
Winter-Weizen von Geisfeld	0,968	2,00	13,83	1,125	2,32	—	2,06
„ „ „ Litzendorf	0,915	1,88	13,68	1,060	2,18	—	2,06
„ „ „ Mönchshofen (vor völliger Reife)	0,914	1,99	11,04	1,027	2,24	1,89	2,17
„ „ „ Mönchshofen	0,899	1,97	10,97	1,009	2,21	—	2,19
„ „ „ Martinshöhe	0,866	1,91	13,11	0,997	2,18	—	2,19
„ „ „ Brennberg	0,808	1,74	13,39	0,935	2,01	2,36	2,15
3. Gerste.							
Vierzeilige von Schleissheim	0,980	1,86	13,16	1,129	2,15	—	1,91
Zweizeilige von Schleissheim	1,014	1,90	13,77	1,176	2,20	2,69	1,87
„ „ Gerhardsbrunn	0,947	1,72	12,36	1,081	1,96	—	1,81
„ „ Litzendorf	0,903	1,64	13,94	1,048	1,90	—	1,81
„ „ Geisfeld	0,902	1,68	13,71	1,045	1,95	—	1,86
„ „ Illerfeld	0,889	1,70	12,51	1,017	1,95	—	1,92
„ „ Mönchshofen	0,867	1,73	10,75	0,971	1,94	—	1,99
„ „ Gelchsheim	0,808	1,67	13,24	0,930	1,92	—	2,07
„ „ Brennberg	0,806	1,59	13,02	0,927	1,83	2,63	1,97
„ „ Triesdorf	0,786	1,68	14,02	0,912	1,96	2,79	2,15

	A.			B.			Auf 1,0 Theile Phosphors. kommen an Stickstoff.
	Phosphors.	Stickstoff.	Wasser.	Phosphors.	Stickstoff.	Asche.	
4. Hafer.							
Von Triesdorf	0,838	1,56	13,13	0,965	1,80	3,64	1,86
„ Illerfeld	0,821	1,67	11,79	0,931	1,89	3,59	2,03
„ Gerhardsbrunn	0,778	1,66	13,62	0,900	1,92	—	2,13
„ Litzendorf	0,767	1,46	12,81	0,879	1,68	—	1,91
„ Schleissheim	0,757	1,58	13,14	0,869	1,82	—	2,09
„ Brennberg	0,754	1,56	12,36	0,861	1,78	3,01	2,07
„ Geisfeld	0,718	1,60	13,86	0,833	1,86	—	1,82
„ Gelchsheim	0,707	1,29	16,40	0,845	1,54	—	2,23
„ Tiefenellern	0,691	1,40	13,81	0,801	1,63	—	2,03
5. Andere Früchte.							
Sommer-Emmer von Schleissheim	0,993	2,07	13,79	1,153	2,38	—	2,06
Winter- „ „ „	0,992	1,99	13,58	1,148	2,30	—	2,00
Winter-Spelz von Illerfeld	0,994	2,31	12,56	1,138	2,64	—	2,32
„ „ „ Schleissheim	0,740	1,56	13,88	0,860	1,81	—	2,10
Auslöserbsen aus dem Garten	1,319	4,41	9,58	1,458	4,87	3,45	3,34
Böhmische Felderbsen aus d. Garten	1,281	4,38	8,99	1,408	4,81	—	3,42
Felderbsen von Schleissheim	0,891	3,67	13,62	1,025	4,25	2,91	4,14
Zwergbohnen aus dem Garten	1,068	3,32	10,12	1,189	3,73	—	3,14
Zierstangenbohnen aus dem Garten	0,954	3,17	9,41	1,054	3,49	—	3,31

	A.			B.			Auf 1,0 Theile Phosphors. kommen an Stickstoff.
	Phosphors.	Stickstoff.	Wasser.	Phosphors.	Stickstoff.	Asche.	
Magazanbohnen von Schleissheim	1,284	4,43	12,49	1,469	5,06	—	3,44
„ „ Pöttmes	1,136	4,25	11,84	1,288	4,82	—	3,74
Wicken von Schleissheim	0,888	3,42	14,57	1,040	4,00	—	3,84
Mais „ „	0,795	1,52	12,94	0,913	1,74	—	1,91
Superfeines Weizenmehl No. 0.	0,174	1,74	13,29	0,200	2,01	0,58	10,05
Weizenmehl No. 4.	0,422	1,91	13,05	0,485	2,19	1,29	4,51
Suppengries aus Weizen No. 6.	0,216	2,11	13,61	0,249	2,44	0,68	9,79
Grobe Weizenkleie	2,436	3,73	13,59	2,820	4,32	5,72	1,53

II.

Maximum, Minimum und Mittel des procentigen Gehalts an Phosphorsäure, Stickstoff und Wasser der lufttrocknen Samen.

	Roggen (11 Sorten)			*Weizen* (11 Sorten)			*Gerste* (10 Sorten)			*Hafer* (9 Sorten)		
	Maxim.	Minimum	Mittel.	Maxim.	Minimum	Mittel.	Maxim.	Minimum	Mittel.	Maxim.	Minimum	Mittel.
Wasser	14,31	11,77	13,69	14,33	10,97	12,96	14,02	10,75	12,39	16,40	11,79	13,43
Phosphorsäure	0,938	0,779	0,864	1,025	0,808	0,938	1,014	0,786	0,890	0,838	0,691	0,759
Stickstoff	2,05	1,65	1,91	2,02	1,65	1,92	1,90	1,59	1,72	1,67	1,29	1,53

Aus dem mittleren Gehalt an Phosphorsäure und Stickstoff ergiebt sich für die verschiedenen Getreidearten folgendes Verhältniss:

Roggen	enthält auf	1,00	Phosphorsäure	2,21	Stickstoff.
Weizen	„	„ 1,00	„	2,04	„
Gerste	„	„ 1,00	„	1,93	„
Hafer	„	„ 1,00	„	2,02	„

Die Zusammenstellung des Schwefelsäuregehalts der mittelst Baryt bereiteten Asche unterlassen wir, da der Verf. selbst der Methode einen so untergeordneten Werth beilegt, geben aber in Tabelle III. den Schwefelsäuregehalt der mittelst schmelzenden Alkalis oder mittelst Salpetersäure und Schmelzens mit Soda oxydirten Samen.

III.

Procentiger Gehalt der getrockneten Samen an Schwefelsäure.

Winter-Roggen	0,517	Winter-Weizen	0,464
Gerste	0,395	„ „	0,472
Hafer	0,479	„ „	0,471

IV.

Vergleichung der berechneten und gefundenen Schwefelsäuremengen.

	1. Schwefelsäuregehalt der Asche.	2. Summe der berechneten $\ddot{S}$ der Albuminate und der Asche.	3. Summe der durch Schmelzen der Samen mit Aetzkali gefund. $\ddot{S}$ in 100 Th. getr. Samen.
Winter-Roggen	0,088	0,4662	0,517
„ Weizen	0,042	0,4115	0,464
„ „	0,058	0,4275	0,472
„ „	0,055	0,4085	0,471
Gerste	0,660	0,3705	0,395
Hafer	0,105	0,3515	0,489

In vorstehender Tabelle ist die für die Albuminate berechnete Schwefelsäure auf folgende Art ermittelt: Man hat aus dem gefundenen Stickstoffgehalt der Samen die Albuminate berechnet unter der Voraussetzung, dass dieselben 15,6 p. C. Stickstoff enthalten, und deren Schwefelgehalt unter der Annahme, dass sie 1 p. C. davon ent-

halten; aus dem Schwefelgehalt nun ist einfach die Schwefelsäure berechnet.

Die Differez zwischen den Zahlen der Columne 3. und 2. zeigt, da die Zahlen der Columne 1. nicht auf dieselbe genaue Methode, wie die der Columne 3., sondern durch Einäschern mit Baryt gewonnen sind, dass das letztere Verfahren stets zu geringe Ausbeute an Schwefelsäure giebt.

Rücksichtlich der ähnlichen Untersuchungen von Peligot, Reiset und Millon, welche der Verf. anzieht, verweisen wir auf die Mittheilungen darüber in diesem Journal L, 243. LIX, 335 und LXI, 340 und von den in derselben Richtung wie vom Verf. angestellten Versuchen Fehling's und Faist's geben wir in nachstehender Tabelle die Hauptresultate für Getreidesorten, die 1850 und 1851 in Würtemberg gebaut waren. Es enthielten in 100 Th. getrockneter Samen:

	Roggen.			*Gerste.*			*Hafer.*		
	Minim.	Maxim.	Mittel.	Min.	Max.	Mittel.	Min.	Max.	Mittel.
Phosphorsäure	0,67	0,97	0,83	0,86	1,13	1,04	0,66	0,98	0,82
Stickstoff	1,61	2,45	2,06	1,86	2,44	2,05	1,66	2,25	1,91
Asche	1,82	2,30	2,01	2,62	3,04	2,82	2,65	3,01	2,84

Von den allgemeinern Schlüssen, welche der Verf. theils aus früheren Thatsachen, theils aus den vorstehenden Untersuchungen zieht, heben wir folgende hervor:

1. Verschiedene Mehlsorten aus *einer und derselben Frucht* enthalten um so weniger Stickstoff und phosphorsaure, überhaupt Salze, je feiner und weisser das Mehl ist.

2. Kleie von Getreide ohne Spelzen ist reicher an Stickstoff und Salzen; ihre Asche besteht grossentheils aus Phosphaten und enthält nur wenig Kieselsäure; letztere ist im Gegentheil ein Merkmal für die Spelzen.

3. Die Hülsenfrüchte sind reicher an Stickstoff und Phosphorsäure, als die Getreidearten; ihre Asche enthält dreibasische Phosphate, während die der Getreidearten zweibasische, zuweilen sogar einbasische Phosphate enthält.

4. Mit der zunehmenden Quantität der Eiweissstoffe wächst die Quantität der Phosphorsäure; aber das Ver-

hältniss der Zunahme ist ein anderes beim Legumin, als beim Kleber und beim löslichen Eiweiss. Die Früchte der Leguminosen (mit löslichem Eiweiss) enthalten $1^1/_2$—2 Mal so viel Stickstoff auf dieselbe Menge Phosphorsäure, als die Getreidekörner (mit Kleber und wenig löslichem Eiweiss).

5. Die Getreidekörner scheinen die grösste Menge Kleber und mit diesem die grösste Menge Phosphorsäure in den äussern Theilen zu enthalten.

6. Der Gesammtaschengehalt einer Frucht giebt keinen nur einigermassen sichern Anhaltspunkt für ihren Stickstoffgehalt.

7. Die meisten Getreidearten enthalten in der Asche bedeutende Mengen Talkerde und zwar zu einem Theil als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia. Daraus folgt, dass aus dem Stickstoffgehalt eines Samens nicht *pure* die Quantität an Eiweissstoffen erschlossen werden darf.

LXXVII.

Notizen.

1) *Ueber ein neues Lager von phosphorsaurem Kalk*

theilt Meugy in einem Briefe an Elie de Beaumont (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 16.) p. 755) Folgendes mit:

Unter der Eisenbahn bei Rethel in den Ardennen fanden sich in einer Tiefe von 0,30—1 Meter in weisser Kreide eingeschlossen Nieren aus phosphorsaurem Kalk von Sandkorn- bis zur Faustgrösse und von gelblich-grauer Farbe. Sie bestehen in 100 Theilen aus:

Phosphorsäure	21,29
Kalk	50,50
Eisenoxyd und Thonerde	3,20
Kieselsäure	4,80
Kohlensäure	17,50
Wasser	1,00
	98,29

Die 21,29 Phosphorsäure entsprechen 46,13 p. C. phosphorsaurem Kalk. Das zur Analyse verwendete Stück enthielt aber in seinem Innern etwas Kreide, weshalb man annehmen kann, dass reine Stücke 50—60 p. C. phosphorsauren Kalk enthalten. Hinsichtlich ihres Reichthums an Phosphorsäure stehen diese nierenförmigen Absonderungen denen von Kent und von Surrey nahe, sind aber jedenfalls reicher als die von Wight.

Dugléré (*Compt. rend.* 1857. *t. XLIV.* (No. 3.) p. 97) beschreibt gleichfalls die sich im Arrondissement de Vouziers, Dep. des Ardennes findenden Lager von phosphorsaurem Kalke. Die Lager sind nahe an der Oberfläche des Bodens und zusammengesetzt aus Conglomeraten von der Grösse eines Hühnereis. Sie haben die Form von Gerölle, sind in Kreide eingewachsen und haben grauliche oder grünliche Farbe. Diese Concremente finden sich in bedeutender Menge und das Lager scheint sich weit zu erstrecken.

Wie die Analysen mehrerer Chemiker zeigten, enthielten sie fast die Hälfte ihres Gewichts an phosphorsaurem Kalke. Eine dieser Analysen ergab:

Wasser	4,7
Kohlensäure	4,9
Kalk	32,5
Phosphorsäure	22,0
Eisenoxyd und Thonerde	16,9
Kieselsäure und Silicate	18,8
Organische Stoffe	0,2
	100,0

Zwei in der Ecole des Mines angestellte Analysen haben ergeben:

	No. 1.	No. 2.
Thonerde und Kieselsäure	25,66	30,00
Eisenoxyd	Spur	Spur
Kalk	44,54	46,94
Phosphorsäure	12,12	14,72
Kohlensäure	7,33	7,66
Wasser u. flüchtige Körper	10,33	0,0
	99,98	99,32

Auf diese Analysen gestützt, hat der Verfasser dieses Phosphat zur Darstellung von künstlichem Dünger verwendet und verspricht sich davon die besten Resultate.

2) *Analyse des Phosphorits von Amberg.*

Der bei Amberg nesterweise in strahlig faserigen Massen im Jurakalk vorkommende Phosphorit ist nach W. Mayer (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, p. 281) theils gelblich weiss, theils ockergelb bis rothbraun gefleckt und sehr leicht zerreiblich.

Zwei Analysen a. von einer grössern Menge zusammengestossenen Materials, b. von reinen weissen Stücken ergaben folgende Zusammensetzung:

	a.	b.
$\dddot{F}e$	3,39	0,90
$\dot{C}a$	49,87	52,21
$\dot{M}g$	0,27	0,09
$\dot{N}a$	0,25	0,27
$\dot{K}$	0,35	0,39
$\dddot{P}$	36,72	39,57
$\ddot{C}$	1,48	2,78
F	1,59	1,90
$\ddot{S}i$	3,97	1,96
$\dot{H}$	0,85	—
	98,74	100,07

In a. sind demnach 79,88 p. C. $\dot{C}a_3\dddot{P}$ und 3,28 p. C. CaF, in b. 84,12 p. C. $\dot{C}a_3\dddot{P}$ und 3,92 p. C. CaF.

Die Bestimmung des Fluors geschah ähnlich der der Kohlensäure in einem Will-Fresenius'schen Apparat mittelst concentrirter Schwefelsäure und Glaspulver. Bei dieser Gelegenheit bemerkte man die Anwesenheit des Jod, indem sich der Apparat mit violettem Dampf füllte, welcher Stärkekleisterpapier bläute. Obwohl die Quantität des im Phosphorit enthaltenen Jodmetalls nicht unbedeutend ist, so wurde sie doch nicht ermittelt. Eben so wenig die des Chlors, welche dagegen höchst geringfügig ist.

Das von Schröder als Osteolith (Phosphorit) von Amberg analysirte Mineral (s. dies. Journ. LXI, 440) ist

fluorfrei und nach einer Mittheilung von v. Gorup-Besanez an den Verfasser irrthümlich als von Amberg bezeichnet; es stammt vielmehr wahrscheinlich von Redwitz.

---

3) *Trimethylamin im Menschenharn.*

Dessaignes (*Compt. rend.* 1856. *t. XLIII.* (No. 13.) p. 670) hat beim Abdampfen grosser Mengen von menschlichem Urin beobachtet, dass das entweichende kohlensaure Ammoniak einen auffallenden Geruch besitzt. Um die Ursache desselben zu finden, wurde der Urin destillirt und das Destillat mit Salzsäure gesättigt. Die stark ammoniakalische Flüssigkeit besitzt den Geruch der Heringslake, der beim Neutralisiren stärker wird. Bei etwas überschüssiger Säure wird die Flüssigkeit röthlich gefärbt durch eine der von Städeler im Urin entdeckten flüchtigen Säuren. Nach dem Auskrystallisiren des Salmiaks wurde die Mutterlauge zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und zur Lösung eine alkoholische Platinchloridlösung zugesetzt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt der Verf. schöne Krystalle von der Form des aus *Chenopodium vulvaria* dargestellten Platinsalzes, mit andern Worten das Doppelsalz von Trimethylamin, wie folgende Zahlen beweisen:

	Berechnet.	Gefunden.
C_6	13,58	13,85
H_{20}	3,77	3,94
N_2	5,26	5,32
Cl_6	40,22	40,23
Pt	37,17	37,02
	100,00	100,36

65 Liter, durch Destillation eines vorsichtig concentrirten Urins erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit gaben nur 2,2 Grm. Ammoniaksalz und 17 Grm. Chlorplatintrimethylamin, welche enthalten 3,7 Grm. freies Alkali.

Aus der Mutterlauge des Platinsalzes schieden sich Krystalle von derselben Form ab, aber viel kleiner. Sie gaben beim Verbrennen 41,40 p. C. Platin und entwickelten

nen Heringsgeruch, wodurch die Gegenwart von Chloratinmethylamin nachgewiesen war.

Es bleibt unentschieden, ob das Trimethylamin im arn präexistirt oder ein Zersetzungsprodukt ist.

---

4) *Bereitung von Pyrogallussäure.*

Nach J. Liebig (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, p. 47) hält man die Pyrogallussäure am vortheilhaftesten folndermaassen:

Stark getrocknete Gallussäure wird mit ihrem doplten Gewicht an Bimsteinpulver vermischt und der ocknen Destillation unterworfen. Dies geschieht in einer it der Mischung zu ungefähr $^1/_4$ des Raums angefüllten etorte, durch deren Tubulus ein Kohlensäure zuführendes itbindungsrohr bis nahe über die Oberfläche des Geenges reicht. Die Retorte ist bis nahe zum Tubulus it Sand umgeben und hat einen möglichst weiten Hals, er welchen man lose eine passende Vorlage schiebt. enn sich innerhalb des Retortenbauchs Krystalle der rogallussäure ansetzen, dann muss stärker geheizt und r Kohlensäurestrom beschleunigt werden. Denn der rlust an Ausbeute rührt wesentlich davon her, dass sich setzende Krystalle schmelzen und wieder in die Retorte rückfliessen, wo die Hitze sie zersetzt.

Im Hals der Retorte sublimiren sich lange breite änzende Krystalle, die man am zweckmässigsten sogleich t einem Federbart entfernt. Später wird der Hals so iss, dass die Krystalle schmelzen und dann erhält man ts eine röthliche Säure, deren Farbe durch Kohle nicht tfernt werden kann.

Die Ausbeute sollte nach der vom Verf. angegebenen rsetzungsweise:

$$(2.\underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Galluss.}} = \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Pyrogalluss.}}, \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Meta-galluss. od. Gallhumins.}}, 2\dot{H} \text{ und } 4\ddot{C})$$

p. C. betragen, erreicht aber nicht mehr als 31—32 p. C.

---

5) *Zersetzungsprodukt des Schwefelcyanäthylens.*

Mit der Darstellung und den Eigenschaften dieser Verbindung, welche zuerst von Sonnenschein (siehe dies. Journ. LXV, 257) veröffentlicht wurden, stimmen die Angaben H. L. Buff's überein (s. dies. Journ. LXVII, 314). Derselbe hat aber weiterhin (Ann. d. Chem. u. Pharm. C, 229) die Zersetzung des Schwefelcyanäthylens studirt und unter andern gefunden, dass durch Behandlung desselben mit Salpetersäure im Wasserbade sich eine krystallinische Säure bildet, die mit Baryterde ein Salz von allen Eigenschaften des von Hofmann und Buckton aus dem Propionitril dargestellten *disulphetholsauren* Baryts lieferte. Die Analyse desselben gab 42,04 p. C. Baryum, die Rechnung verlangt 42,15 p. C. Das Salz bildet wasserfreie stumpfe Quadratoktaëder, die leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser löslich sind. Seine Formel ist $C_4H_4Ba_2S_4O_{12}$.

Das *Ammoniaksalz* dieser Säure, aus dem Barytsalz mittelst kohlensauren Ammoniaks dargestellt, ist leicht löslich in Wasser, kaum in Alkohol und krystallisirt. Es besteht aus $C_4H_4(NH_4)_2S_4O_{12}$. Durch Abdampfen desselben mit essigsaurem Kali und Ausziehen der trocknen Masse mit Weingeist bleibt

das *Kalisalz* zurück, welches leicht aus Wasser in Krystallen, $C_4H_4K_2S_4O_{12}$, zu erhalten ist.

Die drei genannten Salze sind bis 160° C. beständig und zersetzen sich erst jenseits dieser Temperatur in empyreumatische Substanz, Schwefel, schweflige Säure und die Salze des Baryums und Kaliums hinterlassen Schwefelmetall.

Die Disulphetholsäure bietet die grösste Analogie mit der äthylschwefligen Säure dar: jene bildet sich aus Schwefelcyanätherin, diese aus Schwefelcyanäthyl; man kann daher füglich die erstere auch mit dem passenden Namen äthylenschweflige Säure belegen.

6) *Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak.*

Die von Schönbein veröffentlichte Beobachtung über Bildung der salpetrigen Säure aus Ammoniak (siehe dies. Journ. LXX, 129) nimmt D. K. Tuttle (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 283) für sich in Anspruch, da er sie als ihm unbekannt zuerst mitgetheilt habe. Die Versuche, welche der Verf. angestellt, sind folgende:

1. Fein geschnittene Kupferspähne wurden mehrere Tage lang mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in Berührung gelassen, so dass sie gleichzeitig aus der Flüssigkeit herausragten. 2. Ein mit feinen Kupferstreifen gefüllter, mit einem Asbestpfropfen lose verschlossener Trichter wurde mit Ammoniak übergossen und die ablaufende Flüssigkeit wiederholt auf das Kupfer zurückgegeben. 3. Durch ein mit Kupferstreifen gefülltes langes Glasrohr leitete man einen Strom atmosphärischer, mit Ammoniakgas und Wasserdampf beladener Luft.

In allen drei Fällen bildete sich salpetrige Säure, welche durch Schwefelsäure abdestillirt und an Kali gebunden wurde, wobei ein zerfliessliches Kalksalz hinterblieb, welches mit Schwefelsäure rothe Dämpfe entwickelte. Das Verfahren unter 2. gab die reichste Ausbeute an salpetriger Säure.

Kupferoxydhydrat in Ammoniak enthält an der Luft aufbewahrt nach mehreren Wochen keine Spur salpetriger Säure, und es folgt daraus, dass die Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure gleichzeitig mit der des Kupfers vor sich geht, oder wie Schönbein annimmt, dass das Kupfer den Sauerstoff der Luft in Ozon verwandelt.

7) *Krystallisirte Molybdänsäure*

erhält man rein nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, p. 376) unmittelbar aus dem Molybdänglanz, wenn dieser in ganzen Stücken in einem Glasrohr in einem Strom atmosphärischer Luft bis zur völligen Oxydation geglüht wird.

---

8) *Aetherphosphorsäure als Nebenprodukt.*

Die bei der Bereitung des Jodäthyls vermittelst Phosphor und Jod rückständige syrupsdicke Flüssigkeit von stark saurer Reaction hat D. K. Tuttle (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 290) benutzt, um eine beträchtliche Menge ätherphosphorsauren Baryts zu gewinnen. Er sättigte sie mit kohlensaurem Baryt ab, und fällte, da das Salz nicht leicht zu krystallisiren schien, mit Alkohol. Dabei schied sich das Barytsalz als leichtes krystallinisches Pulver ab, welches bis 140° kein Wasser abgab und 57,88 p. C. Baryt enthielt. Der ätherphosphorsaure Baryt ist demnach wasserfrei und die Zusammensetzung $(C_4H_5O\dot{B}a_2)\ddot{\dot{P}}$ verlangt 58,3 p. C. Baryt.

---

9) *Parastilbit, eine neue Mineralspecies.*

Bei Thyrill am Hvalfjord auf Island findet sich nach W. Sartorius v. Waltershausen (Pogg. Ann. XCIX, pag. 170) in einem halbzersetzten Trappgestein ein dem Epistilbit ähnliches Mineral, welches der Verf. *Parastilbit* nennt. Dasselbe ist weiss, glasglänzend, etwas härter als der Epistilbit, von 2,30 spec. Gewicht, krystallisirt rhombisch (ein + einaxig) und hat die Zusammensetzung:

$$\dot{R}\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i_3 + 3\dot{H},$$

in 100 Theilen:

		Berechnet.
S̈i	61,868	62,246
Ä̈l	17,833	17,620
Ċa	7,320	6,930
Ṅa	1,997	1,890
K̇	1,780	1,685
Ḣ	9,202	9,264

Dieses Mineral unterscheidet sich demnach vom Epistilbit nur durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasser.

(Wir machen hier auf einen störenden Druckfehler aufmerksam, der sich sowohl in Rammelsberg's Handwörterbuch der Mineral., Artikel Epistilbit, als auch in Hausmann's Mineral. II, pag. 766 in der Formel eingeschlichen hat. Da das Sauerstoff-Verhältniss von $\dot{R} : \ddot{Al} : \ddot{Si} : \dot{H} = 1 : 3 : 12 : 5$ ist, so kann die Formel nicht:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ \dot{Na}\end{matrix}\right\} \ddot{Si} + 3 . \ddot{Al}\ddot{Si}_3 + 5\dot{H}$$

sein, sondern:

$$\left.\begin{matrix}\dot{Ca}\\ \dot{Na}\end{matrix}\right\} \ddot{Si} + \ddot{Al}\ddot{Si}_3 + 5\dot{H},$$

oder wie Phillips und Naumann schreiben:

$$\dot{Ca}\ddot{Si}_3 + \ddot{Al}\ddot{Si}_3 + 5\dot{H}.$$

D. Redact.)

10) *Ueber Amidverbindungen des Molybdäns.*

In der Erwartung, dass Molybdän mit Stickstoff ähnliche Verbindungen liefern werde, wie Wolfram, hat D. K. Tuttle (Ann. d. Chem. u. Pharm. CI, 285) verschiedene Versuche angestellt.

1. Reine Molybdänsäure, in trocknem Ammoniakgas bis fast zum Glühen erhitzt, so lange noch Wasser entwich, gab eine dunkel purpurfarbene bis schwarze hell metallglänzende Masse, die mit schmelzendem Kali Ammoniak und in Wasserstoff geglüht Ammoniak und Wasser gab.

2. Bei voller Rothgluth wurde Molybdänsäure durch Ammoniakgas zu Metall reducirt und dieses zerlegt, wie das Wolfram, das Ammoniak in Stick- und Wasserstoffgas.

3. Die durch Glühen von molybdänsaurem Ammoniak und Salmiak unter einer Kochsalzdecke entstehende schwarze Masse, mit Wasser, Kali und Salzsäure ausgewaschen, entwickelt mit schmelzendem Kali viel Ammoniak, enthält aber auch noch Wasserstoff und Sauerstoff.

4. Wenn Molybdänchlorid, $MoCl_2$, in trocknem Ammoniakgas erhitzt wird, so dass sich der entstehende Salmiak eben noch verflüchtigt, so bildet sich eine schwarze, am Glase metallisch glänzende Masse, die mit schmelzendem Kali Ammoniak giebt, an der Luft erhitzt zu Molybdänsäure verglimmt, von Salzsäure nicht angegriffen, von Salpetersäure zu Molybdänsäure oxydirt wird, in unterchlorigsaurem Natron mit Stickgasentwicklung sich löst und in Sauerstoff geglüht Wasser giebt.

Die im Versuch 1. erhaltene Substanz enthielt 92,9 p. C. Mo. Die Verbindung Mo_4N entspricht 93 p. C. Säure. Es ist daher wahrscheinlich ein Gemenge von Molydän mit der Verbindung Mo_3N. Constante Verbindung konnte bei keiner Temperatur erhalten werden.

Die Substanz von Versuch 3. war ein oxydhaltiges Gemenge, welches 80 p. C. Molybdän und ausser dem Stickstoff und Sauerstoff noch Wasserstoff enthielt.

Die Substanz aus Versuch 4. enthielt 82,83 p. C. Molybdän; die Verbindung $Mo_2N + MoNH_2$ verlangt 82,1 p. C. Metall.

Literatur.

Gesammelte Schriften des Johann Nepomuk v. Fuchs. Zum ehrenden Andenken herausgegeben von dem Central-Verwaltungs-Ausschusse des polytechnischen Vereins für das Königr. Bayern. Redigirt und mit einem Nekrologe versehen von seinem Schüler und vormaligen Assistenten an der Universität Landshut, dem königl. bayr. ordentl. Universitäts-Professor Dr. Cajetan Georg Kaiser. (Mit dem Bildnisse sammt Facsimile und einer Abbildung des Geburtshauses des Verewigten.) München 1856. In Commiss. d. literarisch-artistischen Anstalt. Druck von A. C. Wolf u. Sohn. gr. 4. 297 S.

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.

PREIS-COURANT

über

chemische, pharmaceutische, physikalische etc. Apparate, Instrumente, Utensilien etc.

von

EDUARD GRESSLER.

BERLIN,
Schlossplatz No. 4.

ERFURT,
Johannisstr. No. 1167.

Fortsetzung,

die Bogen 5 bis mit 8 und Register enthaltend. Die Bogen 1 bis mit 4 wurden den Annalen der Physik, von *J. G. Poggendorf* und dem Journale für praktische Chemie, herausgegeben von *O. L. Erdmann* und *G. Werther*, beigelegt.

Die zu dem Preis-Courante gehörenden, jetzt noch unter der Presse befindlichen **Steindruck-Abbildungen** werden auf Verlangen nachgeliefert.

NB. Beim Aufsuchen einzelner Artikel beliebe man das am Schlusse befindliche Inhalts-Register zu benutzen.

Druck von A. Bussjæger in Erfurt.

P. P.

Hierdurch beehre ich mich, Ihnen die ergebenste Anzeige zu machen, dass ich am 1. Juli c. in ***Berlin,*** *Schlossplatz No. 4,* unter meiner Firma und für meine alleinige Rechnung eine

Commandite
meiner FABRIK und HANDLUNG

chemischer, pharmaceutischer und physikalischer Apparate, Instrumente und Utensilien, pharmaceutischer Dampf-Apparate, pharmaceutischer und chemischer Standgefässe, Reagentien, Alcaloide und chemischer Präparate, Soda- und Selterswasser-Apparate, Mineralien, Kohlencylinder, galvanischer Apparate und anderer Gegenstände,

eröffnet habe, während mein hiesiges Geschäft unverändert fortbesteht.

Indem ich beide Institute dem ferneren Wohlwollen und Vertrauen des betheiligten Publikums freundlichst empfehle, werde ich, wie bisher, auch weiter bemüht sein, die mir gütigst ertheilten Aufträge mit grösster Umsicht und Sorgfalt auszuführen, und bitte, hierauf bezügliche schriftliche und mündliche Mittheilungen an eine der beiden Adressen

Eduard Gressler zu Berlin, Schlossplatz No. 4. **Eduard Gressler zu Erfurt,** Johannisstrasse No. 1167.

geneigtest gelangen zu lassen, wobei ich mir erlaube, auf meine desfallsigen Programme und neuesten sehr reichhaltigen vollständigen Preiscourante ganz ergebenst hinzuweisen, welche sowohl direkt ab Berlin oder Erfurt, oder auch im Wege des Buchhandels bezogen werden können.

Hochachtungsvoll und ergebenst

Erfurt, 1856. **Eduard Gressler.**

Wagen, ganz feine kleine, zum Abwägen narkotischer Extracte etc., wie zu feinen chemischen Wägungen; der Wagebalken 7″ lang, die Schaalflach, von Silber, mit Mahagonigestelle mit beweglichem Wagehalter und nur zum Arretiren und einem Schubfache . . . . . 10 Rth.

„ für das Laboratorium, der Balken von Eisen, circa 24″ lang, Schaalen Messing, die eine circa 10″, die andere 7½″ Durchmesser, Schnüre von Hanfaden . . . . . 6 Rth.

„ kleinere, Balken von Eisen, circa 11″ lang, Schaalen und Bügel von Messing . . . . . 3 Rth. 15 Sgr.

„ Schnellwage, Balken von Eisen, circa 30″ lang, mit zwei Gewichten, eines für die Lothe, dem andern für die Pfunde . . . . . 6 Rth.

„ Tafelwagen, englische, auch Strassburger genannt, neuerer verbesserter Construction, mit Stativ von Eisen und ganz freistehenden Schaalen.

Tragkraft	4	8	15	25	35	50 Pfund;
à Stück	8⅓	10½	13⅓	15	18½	20 Rth.

„ Uhrwagen, sehr fein ziehend, auch als Receptirwagen besonders geeignet,

Tragkraft	4	8	16 Pfund;
Schaalendurchmesser	6	7½	9⅓ Zoll;
à Stück	17	22	27 Rth.

C. Handwagen.

Hand- und Granwagen:

„ feine, Balken von Messing, Balkenlänge 4 4½ 5 6 7 8 9 10″

1⅓	1⅔	1⅞	1⅝	2	2½	2⅞	3½	Rth.

„ mit Hornschaalen und Seidenschnüren 1⅓ 1⅔ 2 2½ 2⅞ 3½ 4 5 „

„ dieselben mit Schaalen von Silber, Balkenlänge 4 6 8 Zoll

3⅓	5	6¾ Rth.

„ dieselben mit Wagschaalen von Platin . . . . 5 7 9 „

„ mit Hornschaalen, mit Laufgewicht und Bezeichnung am Balken für ⅛, ¼, ½ Gran, und für einzelne Grane; Balken von Messing, Schnuren von Seide, Schaalen von Horn; Balkenlänge 4 4½ 5 6 7 8 9 ″ Lpz. Maass,

à Stück	2½	2⅔	2¾	3⅓	4⅓	4¾	6½ Rth.

„ dieselben, minderfeine, Balken von Messing, Hornschaalen, seidene Schnüren; Balkenlänge 4 4½ 5 6 7 8 9 10 Zoll

à Stück	15	17½	20	25	31½	37½	45	55 Sgr.

„ ordinäre, zum Handverkauf; Balken von Eisen, Schaalen von Messing, Schnuren von Bindfaden, zum Wiegen von ⅛ ¼ ½ ¾ 1 2 Pfund,

à Stück	15	17	19	24	30	42 Sgr.

„ Goldwagen mit Gewichten in Etui, mit 10 15 20 24 Gewichtsstücken,

1¼	2	2¼	2½ Rth.

D. Hydrostatische Wagen:

Wage zu Ermittelung des specif. Gewichts für Flüssigkeiten, nach *Mohr*: die vollständ. Wage nebst Cylinder für die Flüssigkeit, mit einem Thermometerchen zum Einsenken, und einem Satz Gewichtsdrähte, dazu einfach. Messingstativ 8 Rth.

wie sub *a*, jedoch mit doppelten Gewichtsdrähten . . . . . 9 Rth. 15 Sgr.

wie sub *b*, aber statt eines einfachen Stativs mit einem eleganten Messingstativ und einem saubern Mahagonikästchen, in welches Alles gelegt werden kann . . . . . 12 Rth.

„ von Messing, mit Glaskugel, an Platindraht hängend, nebst Gewichten; zur Bestimmung des specif. Gewichts jeder Flüssigkeit, in Etui . 7 Rth. 15 Sgr.

„ n. *Nicholson* u. *Hauy*, zu Bestimm. des specif. Gewichts fester Körper 2 Rth.

E. Tragbare Brückenwagen:

„ Grössere.

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Kraft der Wage	2	4	6	8	10	15	20	25	30	Cntr.
Länge der Brücke	1⅔	2	2¼	2½	2⅝	3¼	3⅔	4⅛	4½	Fuss,
à	14	17	22	24	26	32	38	45	53	Rth.

werden denselb. noch folg. Gewichte beigegeb., welche in obig. Preissen mit inbegriffen sind: ⅛ ℔ für 2 ℔, ₁⁄₁₀ ℔ für 1 ℔, ₁⁄₂₀ ℔ für ½ ℔, ₁⁄₄₀ ℔ für ¼ ℔, ₁⁄₈₀ ℔ für ⅛ ℔.

„ kleine, höchst fein und zugleich zierlich gebaute, zum Gebrauch in der Stube als feine Handverkaufwagen . . . . . 15 Rth.

Ein Satz feine messing. Gewichte dazu, ⅛ ℔ für 2 ℔, ₁⁄₁₀ ℔ für 1 ℔, ₁⁄₂₀ ℔ ½ ℔, ₁⁄₄₀ ℔ für ¼ ℔ . . . . . 1 Rth. 10 Sgr.

Brückenwagen.

1772 „ Tischwage, feine, accurat gearbeitete Brückenwage, in einem förmigen eleganten Gestell von Nussbaumholz. Tragkraft bis $1\frac{1}{2}$ Centner. Ei dazu ausreichenden Decimalgewichts 32

Bei Wagen, die geaicht verlangt werden, erhöht sich der Preis Massgabe der Königl. Preuss. Aichungstaxe.

1773 **Wagengestelle** von Mahagoni, fein polirt, mit 2 Schubkasten zu Gewicht., mit Säulen u. messing. Wagehalter, zu Tarir- u. Recepturwagen. 3

1774 **Wagenwinde**, so construirt, dass Rad und Getriebe sichtbar sind $6\frac{1}{2}$

1775 **Wagmanometer** . . . . . $9\frac{1}{2}$

1776 **Wagschaalen** v. Horn, runde: 1 $1\frac{1}{2}$ 2 $2\frac{1}{2}$ 3 $3\frac{1}{2}$ 4 $4\frac{1}{2}$ 5 $5\frac{1}{2}$ 6"
das Paar $3\frac{1}{4}$ $4\frac{1}{2}$ $5\frac{1}{4}$ 7 $8\frac{1}{2}$ $11\frac{1}{4}$ $13\frac{1}{4}$ $16\frac{1}{4}$ $17\frac{1}{2}$ 20 $22\frac{1}{2}$
mit seidenen Schnüren das Paar $2\frac{1}{2}$ bis $6\frac{1}{4}$ Sgr. theurer.

1777 „ von Horn, ovale, stark und fein gearbeitet,
mit Schnuren von Bindfaden

No.	1	2	3	4	5	6	
lang circa	$2\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{4}$	$4\frac{1}{4}$	$5\frac{1}{4}$	$6\frac{1}{2}$	9	Zoll
breit circa	$1\frac{3}{8}$	$1\frac{5}{8}$	$2\frac{3}{8}$	$3\frac{1}{4}$	$4\frac{3}{4}$	5	„
Inhalt	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{4}$	1	2	8	16	Unzen
das Paar	$4\frac{1}{2}$	$6\frac{3}{4}$	9	18	30		Sgr.

Auch werden runde Wagschaalen von Horn mit engerem Ausguss geliefert.

1778 „ von Porcellan:

A. *Mit 3 Löchern,* in Form wie Abdampfschälchen, Art. 4 A.
In Sätzen: der Satz à 4 Stück von No. 1—4 24 Sgr.
der Satz à 5 Stück von No. 5—9 18 Sgr.

Einzeln: No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
haltend ca.	16	12	10	6	5	4	3	2	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	Unz
das Stück	8	7	6	5	5	5	4	4	3	3	3	Sgr

B. *Mit plattem Boden u. konischem Rande,* weit ca. 6 Zoll, à Stück
C. *Uhrglasförmig,* wie Abdämpfschälchen Art. 4 D, das Stück 3 Sg
mit schwarzer eingebrannter Signatur, z. B. Moschus, Cast
Sabbinat etc., das Stück 5 Sgr. mehr.

1779 „ von Silber zu Granwagen, auf eine Drachme 1 Thlr. $12\frac{1}{2}$ Sgr., auf 1 Thlr. 10 Sgr. das Paar.

1780 **Walzen**, elliptische, aus Holz und Kork, für das Gleichgewicht sc mender Körper . . . . . 1 Thlr.

1781 **Waschbecken** von Gusseisen, für das Laboratorium etc.

No.	1	2
Inhalt	3	4 Quart
à Stück	$8\frac{1}{2}$	$11\frac{1}{2}$ Sgr.

Wasserbad, siehe Abdampfschälchen No. 5.

1782 **Wasserbadtrichter**, z. Filtriren heisser Salzlösungen, Opode Cacaobutter etc. u. Plantamour: ein gläserner Filtrirtrichter in einem trichter das Wasser enthalt. Blechgefäss stehend, mit einem Stativ von Holz . . . Dazu eine gläserne Weingeistlampe 1

1783 **Wassergefässe**, von Blech mit verschied. Aufsätzen und Ausströ Röhren, zu den Versuchen von *Segner, Toricelli, Savart* und *Mariotti* . . 1

1783a **Wasserglas** à ℔ $3\frac{1}{2}$ Sgr., im ℔ billiger.

1784 **Wasserkrüge** von Porcellan, mit Deckel, Ausguss und Henkel.

No.	1	2	3	4	
haltend ca.	13	10	8	3	℔
ca.	$6\frac{1}{2}$	5	4	$1\frac{1}{2}$	Maass.
das Stück	78	66	54	33	Sgr.

1785 **Wasserrad**, *Segner*'sches [*Frick* Pag. 110, Fig. 152] . . . . 3 Thlr. 1

Wasserzersetzungs-Apparate,

I. nach *Young*, (Voltameter) Grahams Lehrbuch der Chemie, 1. Band, pag Pouillet-Müller II. Band, pag. 149, zur Erzeugung von Knallgas,

1786 a) von Platin, mit Anwendung verdünnter Schwefelsäure . . .

sserzersetzungs-Apparate,
b) von Stahl mit Anwendung kohlensaurer Kalilösung . . . . 2 Thlr. 15 Sgr.
Zu Lieferung des galvanischen Fluidums hierzu eignet sich eine Kohlenzinkbatterie von 2 Elementen Nr. 221 sub 5.
Eine pneumatische Wanne und graduirte Glasglocke dazu . . . . . 4 Thlr.
I. anderer Construction, Taf. VI. Abb. 25, um die Gasarten getrennt (am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Wasserstoff) zu gewinnen:
c) ein grösserer . . . . . 5 Thlr.
d) ein kleinerer . . . . . 1 Thlr. 7½ Sgr.
Eine Kohlenzinkbatterie von 2 Elementen No. 221 sub 5 . . . . 4 Thlr.
Apparat zur Zersetzung von Salzen.

Wellenscheiben, nach *Müller;* eine Anwendung der strobocopischen Scheibe zur Versinnlichung der Grundgesetze der Wellenbewegung, nebst Erläuterung. Die Mappe, 4 Scheiben enthaltend . . . . . 3 Thlr. 10 Sgr.

Wiegemesser. No. 1531 — 1536.

Wetterableiterspitzen in Neusilberfassung, auf jede schon bestehende Stange aufzustecken . . . . . 2⅔ bis 4 7/12 Thlr.

Windmesser . . . . . 10 „

Windwage (*Frick* Pag. 112, Fig. 156) . . . . . 20 „

Würfel, hohle, von Kupferblech, 1 Decimeter gross, mit polirter matter, schwarzer und weisser Fläche, so eingerichtet, dass man heisses Wasser hineingiessen kann, zur Beobachtung der Wärmeausströmung . . . . . 4 Thlr.

Wurzelschneidemaschine, siehe Schneidemaschine No. 1530 — 1533.

Zahnpulverbüchsen von Holz, sauber polirt, ½ 1 2 4 Unzen.
gelber, schwarzer, brauner Farbe . . à Dutzdend 18 25 36 45 Sgr.

Zambonische Säulen, mit Goldblatt, Condensatoren, Kupfer- und Zinkplatten zu *Volta's* Fundamental-Experiment . . . . . 11 Thlr.
„ einfacher und kleiner . . . . . 3 — 6 „

Zangen von Messing; Digerirgläser, Kölbchen etc. über die Flamme der Weingeistlampe zu halten . . . . . 12½ Sgr.
„ Kohlenzangen französischer Form . . . . . 22½ „
„ Schmelztiegelzangen, eiserne, grosse . . . 1 Thlr. 15 Sgr. bis 2 Thlr.
„ Stählerne, zum Anfassen kleiner Schmelztiegel . . . . . 12½ Sgr.
„ „ „ „ „ „ sauber polirt . . . . 20 „
„ zierliche von Messing . . . . . 22½ „
„ von Stahl nach *Berzelius* . . . . . 20 „

Zauberbecher *a)* von Weissblech 20 Sgr., *b)* von Messing 1 Thlr. 3 Sgr. 9 Pf.

Zaubertrichter *a)* „ „ 20 „ *b)* „ „ 1 „ 3 „ 9 „

Zellenapparat von Porzellan, nach *Hare,* ca. 10 12 15″ im Durchmesser. 4 8 10 Thlr.

Zinkröhren zu *Döbereiner*schen Feuerzeugen . . . . . 2½ Sgr.

Zirkel, von Messing,
a) mit 3 Schenkeln, um ein Dreieck mit Einem Male abzunehmen 2 Thlr. 10 Sgr.
b) mit Nonius, um geringe Stärken sehr genau zu messen . . . 3 „ 15 „
c) Halbirungszirkel . . . . . 2 „ 10 „
d) Handzirkel . . . . . 20 Sgr. bis 1 Thlr.
e) Federzirkel mit 2 Einsätzen . . . . . 3 „
f) Haarzirkel . . . . . 1 Thlr. 25 Sgr.
g) mit 3 Einsätzen, als Reissfeder, Bleirohr und Verlängerungsstange, die Reissler mit Charnier . . . . . 3 Thlr.
h) Reductionszirkel mit Mikrometerschraube . . . . . 10 „
i) Stockzirkel mit Bleirohr und Reissfeder . . . . . 1 Thlr. 20 Sgr.
k) Taschenzirkel mit übergeschraubter Hülse . . . . . 1 „ 10 „
l) Tastenzirkel . . . . . 23 „
m) Derselbe, um innere u. äussere Dicken zugl. messen zu können 1½ Thlr.
n) Derselbe mit Mikrometerschraube . . . . . 3 „

1821 **Zuckergläser** (Hafen) von weissem Glase
Inhalt ½ 1 2 3 4 6 8 12 Unzen
das Dutzend 6 8 10 11 12 14½ 18 22½ Sgr.
1822 „ grosse, Inhalt 1 2 3 4 6 8 ℔
à 2¼ 2⅝ 3⅓ 4⅛ 6 8 Sgr.
1823 „ durch Korkspunde, mit farbig gebeizten Holzdeckeln belegt, ver
Inhalt ½ 1 2 3 4 6 8 12 Unz. 1 2 3 4 ℔ und grö
4 7 9 12 Sgr. à Stü

Anhang.

1823 A **Apparate** *zum Brennen von Leuchtgas:*
a) Lampe von Messing u. Eisenfuss, nach *Bunsen*, eingerichtet, dass atmo Luft in die Flamme tritt, um durch Knallgasbildung höhere Hitzgrade len, und dazu ein ofenförmiges Messingsgestell, oben mit Messingdral zum Aufsetzen von Geschirren zum Abdampfen, Kochen etc. . . . .
b) wie sub a, statt eines ofenförmigen mit einem Messingstativ u. *Berzel*
b) Lothrohrvorrichtung, einfache dazu . . . . . .
c) Blastischvorrichtung zum Aufstecken mit 2 Messinghähnen . . . . . .
d) Lampe wie sub a, mit 3mal grösserer Flamme und mit ofenförmiger stativ . . . . . 3 Th
d) Derselbe mit Messingstativ nach *Berzelius* . . . . . 4 „
e) Löthrohrvorrichtung zu Erlangung grösserer Hitze, bestehend aus Lu Löthrohrvorrichtung, Gebläsevorrichtung zum Einblasen atmosphärisch Stativ von Messing . . . . . .
f) Brennapparat zum Einsetzen von Schmelztiegeln, aus mit Chamottm füttertem Ofen, Brenn- und Gebläsevorrichtung nach dem sub a und benen Princip . . . . . .
g) Apparat zur organischen Elementaranalyse, aus 3 Verbrennungsröhren mischen Glas, Verbrennungsofen, den nöthigen Röhrenleitungen, S Klappen und Vorrichtung für die Einleitung der atmosphärischen Flamme, mit allem Zubehör . . . . . .
h) Apparat, um Röhren von Porcellan etc. schnell glühend zu mache Chamottmasse ausgefütterter Ofen, Gasleitungsvorrichtung nach *Bunsen* bläse zum Einholen atmosphärischer Luft, mit allem Zubehör . . . .
i) Regulator für Gasströmungen zu Erlangung constanter Temperatur .
k) Quetschhähne zu Kautschuckverschlüssen, einfache von Messingdraht . stärkere von Messingguss . . . .
1823 B **Alcoholometer** in halbe Grade getheilt. No. 30 a 2½ Th No. 1235 I 2½ Thlr., No. 31 1⅝ Thlr., No. 32 27½ Sgr., No. 33 1⅝ Th 27½ Sgr., No. 37 20 Sgr.
1823 C **Essigprober** No. 1390 in halbe Grade getheilt . . . . . 1 Th
1823 D **Apparat** zu Darstellung von Magnesia usta nach *Wilms*, Abb. Juniheft 1855 pag. 277, ein eisernes Gefäss mit Deckel, Klemmschrauben Rührer, eisernes Rohr und Holzkasten, Grapen ca. 12 Zoll Durchmesser ca. 8 Zoll Durchmesser 4 Thlr.
1823 E „ „ „ von Santoninzeltchen nach *Wilms*, Abb. XI. Archiv, pag. 152, aus Blechcylinder und Stempel mit Zubehör bestehend . . .
1823 F **Apparat**, stereometrischer, 45 Körper, 1 Maassstab und 6 Tafel
1823 G **Globen:**
a) Erdgloben, vollständig und elegant construirt, auf geschmackvolle mit Horizont, messingenem Meridian, Stundenring und Compass
13½ 9 6 Zoll Durchm.
14 7 5 Thlr.
b) Himmelsgloben, wie obige gearbeitet, 13½ 9 6 Zoll Durchm
14 7 5 Thlr.
c) Halbe Quadraten von Messing, mit Stellschrauben, wenn sie da werden, zu einem Globus von 13½ 9 6 Zoll Durchmesser
38 28 20 Thlr.
Sollen die Globen in anderer als deutscher Sprache geliefert werd dieses ausdrücklich zu bemerken.

ben:

Doppelglobus, die Erde im Himmel eingeschlossen 6 3 Zoll Durchm.
8 5 Thlr.

Tellurium und **Lunarium**, Bewegung der Erde um die Sonne und des Mondes um die Erde, mit 6- 3-zolliger Erde
19 9 Thlr.

Tellurium und **Planetarium** nach *Dr. Schulze*, No. 1642. Planetarium ohne Räderwerk, zum Stellen mit der Hand . . . . . 8 Thlr.

Spirometer nach *Hutchinson*, einfacher, mit graduirter Glocke von Glas, olle zum Aufheben, den nöthigen Hähnen, Röhren u. s. w., sehr zweckmässig Thlr. 12

II. Standgefässe.

I. Erste Qualität.

rmalstandgefässe von *feinem weissen Glase*, wie sie als zierlich, dauerhaft, mit gefälligem Schild und schöner Schrift meist gewählt werden.

4 A Flaschen, *runde*, stark im Glase, mit ebenem Boden und genau eingeschliffenem luftdicht schliessendem gewöhnlichen Glasstöpsel. Taf. II. Abb. 37.

Inhalt	¼ bis ½	1	2	3	4	6	8	12	18	24	32	36	42	Unz.
ohne Schild und ohne Schrift		1½	2	2¼	2½	3½	4½	5	6	8¼	10¼	11	12	Sgr.
mit weissem Schild und schwarzer Schrift in Oelfarbe		4 1/12	4⅛	4⅜	5	5⅛	6¼	7⅜	8¼	9¼	11½	13½	14½	15⅜	„
mit weissem Schild und schwarzer Schrift eingebrannt		7	7	7¼	7⅜	8¼	9	10	10½	11⅜	14⅛	16¼	19¼	22	„
mit flachem übergreifend. Stöpsel, (Taf. II. Abbild. 38) mehr		1	1 1/12	1⅛	1¼	1⅓	1⅛	1½	1 1/12	1⅜	1⅜	1⅛	1 1/12	2	„

4 B Pulvergläser, *runde*, mit weiter Oeffnung, stark im Glase, mit ebenem Boden und genau eingeschliffenem luftdicht schliessendem Glasstöpsel gewöhnlicher Form. Taf. II., Abbild. 39.

Inhalt	1	2	3	4	6	8	12	18	24	Unz.
ohne Schild und ohne Schrift	2	2⅛	3¼	4	5¼	6¾	7⅜	9	10¼	Sgr.
m. weiss. Schild u. schwarz. Schrift in Oelfarbe	5	6½	6¾	7	8¼	10½	11½	12¾	14	„
„ „ „ „ „ „ eingebrannt	7	7⅛	8⅛	9⅛	11¼	13	15	16½	19	„

Sollen Standgefässe der Art mit andern als gewöhnlichen Glasstöpseln versehen sein, so kosten: Flaschen mit Kugelstöpseln, Taf. II. Abb. 40, ½ — 1½ Sgr., mit übergreifendem Stöpsel 1 — 2 Sgr., Pulvergläser mit kugelstöpsel ¾ — 2½ Sgr. und mit übergreifendem Stöpsel 1 — 3 Sgr. mehr als vorstehend aufgeführt. — Sollen die Standgefässe nicht rund, sondern viereckig sein, so werden sowohl für Flaschen, als auch für Pulvergläser ½ — 2 Sgr., nach Verhältniss der Grösse, pro Stück mehr berechnet, als für runde derselben Grösse.

tandgefässe von starkem *Crystallglas* mit ausgeschliffener polirter Bodenkugel und luftdicht eingeschliffenem Glasstöpsel.

5 A Flaschen:

Mit Stöpsel gewöhnl. hoher orm, weissem Schild, radirt. chrift (Taf. II. Abb. 37)	1	2	3	4	6	8	12	18	24	32	Unz. Inh.
	7¼	8¼	10	10⅜	12½	15¾	16½	18	22	25	Sgr.
Mit Stöpsel gewöhnl. hoher orm, weissem Schild, schwarem Schildrand und Schrift Taf. II. Abb. 37)	8½	9½	11½	12	13¾	16½	17⅛	19½	23½	26	„
Mit Goldrand statt schwarem Rand, mehr:	2½	2½	3	3	3	3	3	3	3	3	„
Mit übergreifendem Stöpsel Taf. II. Abb. 38) theurer:	⅛	⅛	⅛	¾	¾	1	1	1	1	1	„
Viereckige Flaschen, Stück theurer:	½	½	½	¾	¾	1	1	1	1	1	„

5 B Pulvergläser:

Mit Stöpsel gewöhnl. hoher orm, weissem Schild, radirt. chrift (Taf. II. Abb. 39)	1	2	3	4	6	8	12	18	24	32	40	Unz. Inh.
	8½	9½	11	12⅛	15	16½	19	22½	26½	25	32⅓	Sgr.
Mit Stöpsel gewöhnl. hoher orm (Taf. II. Abb. 39), weiss. child, schwarzem Schildrand nd Schrift	9½	11	12	14	16	17⅓	20	24	27½	30	35	„
Mit Goldrand statt schwarem Schildrand, mehr:	2½	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	„
Mit übergreifendem Stöpsel Taf. II. Abb. 40) theurer:	1	1	1	1	1⅓	1½	1½	2	2	3	3	„
Viereckige Pulvergläser, Stück theurer:	¼	½	1	1	1	1	2	2	2	3	3	„

Standgefässe von *Crystallglas*, runde, mit übergreifendem geschliffe facettirten Stöpsel, geschliffenem facettirten Obertheil u geschliffenem Boden.

1826 *A.* **Flaschen.** Taf. II. Abb. 41.

ca. Inh.	1	3	5½	8	12	16	24	30	40
a) ohne Schild und Schrift	8	9	10¼	11½	13½	15	16¼	18	21
b) Mit eingebranntem weissen Schild, schwarzem Schildrand und schwarzer Schrift	12	13	14	16¼	17½	19	21¼	22½	27
c) Mit Goldrand statt schwarzem Schildrand, mehr:	2½	2½	3	3	3	3	3	3	3

1827 *B.* **Pulvergläser** mit weiter Oeffnung. Taf. II. Abb. 42.

ca. Inhalt	1	2	4	6	12 Unzen.
a) ohne Schild und Schrift	8	9	10	13¾	16¼ Sgr.
b) Mit eingebranntem weissen Schild, schwarzem Schildrand und schwarzer Schrift	12	13	16	18	22½ „
c) Mit Goldrand statt schwarzem Schildrand, mehr:	2½	2½	3	3	3 „

Standgefässe von starkem *Crystallglas*, breite ovalgriffige ganz gesc fene mit übergreifendem zierlich facettirtem Stöpsel und Oberthei

1828 *A.* **Flaschen.** Taf. II. Abb. 43.

ca. Inhalt	1½	4	8	20	30	40 l
a) Ohne Schild und Schrift	10	17½	20	22½	30	32½
b) Mit eingebrannt. weissen Schild, schwarzem Schildrand und schwarzer Schrift	19	22½	25	27½	37½	45
c) Mit Goldrand statt schwarz. Schildrand mehr:	2½	2½	3	3	3	3

1829 *B.* **Pulvergläser.** Taf. II. Abb. 44.

ca. Inhalt	2½	4	8	12 Unzen.
a) Ohne Schild und Schrift	12½	18¾	22½	27½ Sgr.
b) Mit eingebrannt. weissen Schild, schwarzem Schildrand, schwarzer Schrift	16	24½	28¾	35¼ „
c) Mit Goldrand statt schwarzem Schildrand mehr:	2½	2½	3	3 „

1830 **Flaschen,** *runde,* mit eingeschliffenem Stöpsel und dar aufgeschliffener Capsel, Taf. II. Abbild. 45.

Inhalt	½	2	6 Unzen,	1	2	3 Pfund
ohne Schild und Schrift	7½	8	10	12½	17	20 Sgr.
mit eingebranntem Schild und Schrift	12½	13	17½	18¾	25	30 „ „

1831 **Pulvergläser,** *runde,* mit aufgeschliff. Capsel, Taf. II. Abbild. 46.

Inhalt	2	4	8	12 Unzen
ohne Schild und Schrift	5	6	8	10 Sgr.
mit eingebranntem Schild und Schrift	11¼	12½	15	17½ „

Ferner werden Standgefässe geliefert:

I. Von feinem intensiv dunkelgelbem Glase.

II. Von undurchsichtigem feinen weissen Milchglase.

III. „ „ schwarzen (Hyalith-) Glase.

Zur Aufnahme von Gegenständen, welche vom Lichte leiden, eignen sie zugsweise Standgefässe von vollkommen gelbgefärbtem Glase, sowi vollkommen undurchsichtige schwarze Gläser, und kosten gel die Hälfte mehr und schwarze doppelt so viel als weisse von derselben G

1832 **Flaschen,** *schwarze,* undurchsichtige (Hyalithgläser) zu Aufb rung von Chlorwasser etc., mit eingeschliff., luftdicht schliessend. schwarzer stöpseln, Taf. II. Abb. 47

Inhalt	¼	½	1	2	4	8	16 U
das Dutzend	17	20	25	29	32½	45	82 Sg

Werden Standgefässe geschliffen verlangt, so wird dafür berechnet:

a) Für eingeschliffene Signaturen beliebiger Schriftart:

Inhalt des Glases	½—3,	4—8,	9—16,	17—24,	25—36 U
eine einfache eingeschliffene Signatur	2,	3,	4,	5,	6 Sgr.
eine eingeschliff. Signatur mit eingeschliffenem Goldrande beliebiger Form (rund, herzförm., eine Guirlande etc.)	2½,	3¾,	5½,	6¾,	7¾ „

das Poliren eines Glasstöpsels und der innern Fläche des Halses, wo auf einander schliessen, zu Standgefässen mit Aetzkalilauge etc. . . $2\frac{1}{2}$ Sgr.
das Ausschleifen u. Poliren d. Bodens nach Grösse d. Gläser $\frac{1}{8}$—$1\frac{1}{4}$ „

Standgefässe *von Porzellan.*

Extract- und **Salbenbüchsen,** *cylinderförmig.* Taf. II. Abb. 48.

A. Extra gross, mit Deckel, zu ca. 12 10 8 6 5 ℔ Inh.
hoch ca. 12 11 10 9 $8\frac{1}{2}$ Zoll.
à Stück 70 52 37 26 22 Sgr.

B. Normalstandgefässe, wie sie meist gewählt werden, mit glatt. Deckel, Taf. II. Abb. 49, oder auch mit Zurücklassung d. Deckel.

No.	0	1	2	3	4	5	6	7	
hält ca.	64	32	24	16	8	4	2	1	Unz.
hoch ca.	8	7	$6\frac{1}{2}$	$5\frac{1}{4}$	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	3	$2\frac{1}{4}$	Zoll.
weiss, à Stück	20	15	13	11	9	7	5	4	Sgr.
mit Schrift, schwarz, à St.	30	24	21	17	14	12	9	8	„
mit Schrift u. Schild, schwarz, à St.	33	27	24	20	17	14	11	10	„
mit Schrift, schwarz, u. Schild, golden, à St.	38	32	28	24	20	17	13	12	„
braunroth oder grün marmorirt, à St.	26	20	18	16	13	11	9	8	„
marmorirt, m. Schrift u. Schild, schwarz, à St.	36	30	26	22	19	16	13	12	„
Deckel besonders. No.	0	1	2	3	4	5	6	7	
à Stück	6	5	4	3	2	2	1	1	Sgr.

C. Mit Steg zum Abstreichen des Spatels.

No.	0	1	2	3	4	5	6	7
à Stück	22	17	15	12	10	8	6	5

D. Mit Knopfdeckel, Taf. II. Abb. 50, übrigens wie No. 1833 A.

No.	0	1	2	3	4	5	6	
à Stück	23	18	16	13	11	9	7	Sgr.

E. Mit glattem Deckel und Hals darunter zum Zubinden. Taf. II. Ab. 51.

No.	0	1	2	3	4	5	
hält ca.	48	32	16	8	4	3	Unz.
hoch ca.	$7\frac{1}{2}$	7	$5\frac{1}{2}$	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{2}$	3	Zoll.
à Stück	22	18	15	12	10	7	Sgr.

F. Ohne Deckel, zum Zubinden. Taf. II. Abb. 52.

No.	0	1	2	3	4	
hält ca.	64	32	16	8	4	Unz.
hoch ca.	8	6	5	4	3	Zoll.
à Stück	16	12	9	7	5	Sgr.

G. Mit Einhängsel, Taf. II. Abb. 53. Form, Inhalt und Grösse wie No. 1833 B.

No.	0	1	2	3	4	
à Stück	25	20	17	14	12	Sgr.
Einhängsel allein	6	5	4	3	2	„

H. Breit, mit Deckel, Taf. II. Abb. 54.

No.	0	1	2	3	4	
hält ca.	32	16	8	4	2	Unz.
hoch ca.	$4\frac{1}{2}$	$3\frac{1}{4}$	$2\frac{1}{2}$	$2\frac{1}{4}$	2	Zoll.
à Stück	18	14	11	8	5	Sgr.

xtractbüchsen, *vasenförmig,* mit flachem Deckel, Taf. II. Abb. 55, Form yrupkrugs, Vasenform wie No. 1838 D.

No.	0	1	2	3	4	5	6	
hält ca.	64	32	24	16	8	4	2	Unz.
hoch ca.	9	8	$7\frac{1}{4}$	$7\frac{1}{2}$	7	6	5	Zoll.
à Stück	30	25	20	18	15	12	10	Sgr.

'laschen *zur Aufbewahrung und Versendung feiner Oele.*

A. Ohne Stöpsel.

No.	1	2	3	4	5	
hält ca.	32	24	16	8	4	Unz.
à Stück	10	8	7	6	5	Sgr.

Flaschen *zur Aufbewahrung und Versendung feiner Oele.*

B. Mit eingeriebenem Stöpsel mit breitem Knopfe.

No.	1	2	3	4	5	
hält ca.	32	24	16	8	4	Unz.
à Stück	15	12	10	8	7	Sgr.

1836 **Pulverbüchsen** mit eingeriebenem Stöpsel. Taf. II. Abb. 56.

No.	1	2	3	4	5	
hoch ca.	8	7¼	6¼	5¼	4½	Zoll.
hält ca.	32	24	16	8	4	Unz.
à Stück	18	16	13	11	8	Sgr.

1837 **Standgefässe** mit Knopfdeckel und Knöpfen an der Seite.

A. *Cylindrisch,* zu Potasche, Tamarinden, Salzen etc. Taf. II. Abb.

Ohne Schrift.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	
hält ca.	16	12	9	6	4½	3½	2½	1	℔
hoch ca.	14	13	12	10	9	8	7	5½	"
1 Stück	80	68	53	40	33	26	21	14	Sgr.

Mit schwarz eingebrannten Aufschriften.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	
à Stück	100	88	68	55	43	36	31	24	Sgr.

Mit durchlöchertem Deckel, zu Blutegeln.

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	
hält ca.	16	12	9	6	4½	3½	2½	1	℔
à Stück	85	73	57	44	36	29	23	16	Sgr.

Mit durchlöchertem Einhängsel, zu Blutegeln.

zu ca. 8 ℔ Inhalt
hoch ca. 12 Zoll.
à Stück 3 Thlr.

B. *Tonnenförmig,* mit Deckel. Taf. II. Abb. 58.

zu ca. 6 ℔ Inhalt
à Stück 1 Thlr. 10 Sgr.

1838 **Syrupkrüge.***)

A. *Cylindrisch* (Form der Extractbüchsen, No. 1833 B) Taf. II. Abb.

No.	1	2	3	4	
hält ca.	32	24	16	8	Unz.
hoch circa	7	6½	5½	4½	Zoll.
à Stück	20	17	15	12	Sgr.

B. *Kannenförmig.* Taf. II. Abb. 60.

No.	1	2	3	4	
hält ca.	32	24	16	12	Unz.
hoch ca.	9	8½	8	7	Zoll.
à Stück	23	20	18	15	Sgr.

C. *Urnenförmig.* Taf. II. Abb. 61.

No.	1	2	3	4	
hält ca.	32	24	16	8	Unz.
hoch ca.	10	9½	9	8	Zoll.
à Stück	27	23	20	18	Sgr.

D. *Vasenförmig,* mit flachem Deckel und niedrigem Fusse. Taf. II. A

No.	1	2	3	4	
hält ca.	32	24	16	8	Unz.
hoch ca.	8	7½	7½	7	Zoll.
à Stück	27	23	20	18	Sgr.

1839 **Syrupvasen,** ohne Ausguss und ohne Deckel, Taf. II. Abb. 63, werd auf Bestellung angefertigt.

---

*) Für Schrift, schwarz eingebrannt . . . . . wird pr. Stück 8 Sgr.
Für Schrift und Schild, schwarz eingebrannt . . . . . „ „ „ 11 „
Für Schrift, schwarz, und Schild in Gold, eingebrannt . „ „ „ 16 „
bei jeder Grösse hinzugerechnet.

Von Holz: **Büchsen,** fein abgedreht und polirt. Braun:

„ cylinderförmig, Taf. II. Abb. 64, 6″ hoch, $2\frac{3}{4}$″ der Fuss breit 6 Sgr. 3 Pf.
$7\frac{1}{2}$″ „ $3\frac{3}{4}$″ „ „ „ 7 „ 6 „
„ „ mit eingebogenen Seitenwänden, Taf. II. Abb. 65,
6″ hoch, $2\frac{3}{4}$″ der Fuss breit 6 „ 3 „
$7\frac{1}{2}$″ „ $3\frac{3}{4}$″ „ „ „ 6 „ 6 „
„ vasenförmig, Taf. II. Abb. 66, 6″ hoch 7 Sgr., $7\frac{1}{2}$″ hoch 8 „ — „
„ urnenförmig, Taf. II. Abb. 67, 6″ „ $7\frac{1}{2}$ „ $7\frac{1}{2}$″ „ 8 „ 9 „

Weiss (Naturfarbe) von Ahorn, gelb und schwarz.

„ cylinderförmig, Taf. II. Abb. 64, 6″ hoch, $2\frac{3}{4}$″ der Fuss breit 7 „ — „
$7\frac{1}{2}$″ „ $3\frac{3}{4}$″ „ „ „ 8 „ 3 „
„ „ mit eingebogener Seitenwand, Taf. II. Abb. 65,
6″ hoch, $2\frac{3}{4}$″ der Fuss breit 7 „ — „
$7\frac{1}{2}$″ „ $3\frac{3}{4}$″ „ „ „ „ 3 „
„ vasenförmig, Taf. II. Abb. 66, 6″ hoch $7\frac{3}{4}$ Sgr., $7\frac{1}{2}$″ hoch 9 „ — „
„ urnenförmig, Taf. II. Abb. 67, 6″ hoch $8\frac{1}{2}$ „ $7\frac{1}{2}$″ „ 9 „ 6 „

Porzellanartigweiss oder von Nussbaum braun:

„ cylinderförmig, Taf. II. Abb. 64, 6″ hoch, $2\frac{3}{4}$″ der Fuss breit 8 „ 9 „
$7\frac{1}{2}$″ „ $3\frac{3}{4}$″ „ „ „ 10 „ — „
„ „ mit eingebogenen Seiten, Taf. II. Abb. 65,
6″ hoch, $2\frac{3}{4}$″ der Fuss breit 8 „ 9 „
$7\frac{1}{2}$″ „ $3\frac{3}{4}$″ „ „ „ 10 „ — „
„ vasenförmig, Taf. II. Abb. 66, 6″ hoch $9\frac{1}{2}$ Sgr., $7\frac{1}{2}$″ hoch 10 „ 6 „
„ urnenförmig, Taf. II. Abb. 67, 6″ hoch 10 „ $7\frac{1}{2}$″ „ 11 „ 3 „

Diese Holzbüchsen werden auch in jeder andern Form und Grösse, wie auch vergoldet oder bronzirt geliefert; werden sie mit weissem Schild und gefälliger schwarzer Schrift in Oelfarbe versehen, so kosten sie pr. Stück $2\frac{1}{2}$ Sgr. mehr, als hier angegeben.

Kastenschilder.

Von Porzellan, mit eingebrannten Signaturen und Oeffnungen zu den Schrauben.

mit abgerundetem Ende, in der Mitte erhaben, Taf. II. Abb. 68,
6″ lang, $1\frac{3}{4}$″ breit 7 Sgr. 6 Pf.
dieselben, mit blauem Grunde, Goldrand und Schrift von Gold . . 16 „ 3 „
viereckig, Taf. II. Abb. 69, ... $7\frac{1}{2}$″ lang, $1\frac{3}{4}$″ breit 10 „ — „
mit abgebrochenen Ecken, Taf. II. Abb. 70, 8″ „ 1″ „ 10 „ — „
viereckig, Taf. II. Abb. 71, ... 5″ „ $1\frac{1}{4}$″ „ 7 „ 6 „
ganz wie a, nur kleiner . . . . . $4\frac{1}{2}$″ „ 1″ „ 5 „ — „
dieselben mit blauem Grunde, Goldrand und Schrift von Gold . . 10 „ — „
mit abgebrochenen Ecken, Taf. II. Abb. 72, 4″ lang, $2\frac{1}{2}$″ breit, 6 „ — „
mit abgebrochenen Ecken, Taf. II. Abb. 73, 2″ „ $1\frac{1}{4}$″ „ 5 „ — „
oval, Taf. II. Abb. 73 . . . . . $3\frac{1}{2}$″ „ 2″ „ 5 „ — „
oval, Taf. II. Abb. 74 . . . . . $3\frac{3}{8}$″ „ $1\frac{7}{8}$″ „ 5 „ — „
dieselben mit blauem Grunde, Goldrand und Schrift von Gold . . 10 „ — „

(Leipziger Maass.)

Von Blech, gefälliger Form, fein lackirt, Grundfarbe weiss, mit schwarzer schöner Schrift und Oeffnungen zu den Schrauben.

lange: 9 $7\frac{1}{2}$ $5\frac{3}{4}$ $4\frac{1}{2}$″ lang, ovale: $3\frac{1}{3}$ $2\frac{3}{4}$″ lang,
$1\frac{5}{8}$ $1\frac{1}{2}$ $1\frac{1}{4}$ 1″ breit, $1\frac{1}{8}$ 1″ breit,
à $3\frac{3}{4}$ $2\frac{3}{8}$ $2\frac{1}{8}$ 2 Sgr. $2\frac{1}{2}$ 2 Sgr.

Porzellanschilder, (Signaturen) ovale, für Mineralsäure- und andere Flaschen etc. mit eingebrannten Aufschriften: *Acid muriat., Acid. nitric., Acid. Sulfuric. angl., Acid. Sulphuric. fum., ol. Therebenthinae, Atramentum;* oben mit zwei Löchern zum Durchziehen von Bleidraht . . . . . à 5 Sgr.

„ grössere, 5″ lang 4″ breit mit der Aufschrift: Apotheke, Materialkammer etc. à Stück . . . . . 14 Sgr.

„ oval, mit gold und schwarz eingebranntem Namen: Apotheke, Laboratorium, Materialkammer etc., circa 10″ lang und 6″ breit, à Stück . . . . 1 Thlr. 5 Sgr.

„ kleine, zum Bezeichnen der Colatorien, mit eingebrannten Namen, einer Oeffnung, um eine an das Colatorium zu nähende Schnur hindurch zu

Porzellanschilder.
ziehen; zierlich gearbeitet, signirt: Althäa, Arnica, Calamus, China, Cina, Colo
Digitalis, Emulsio, Gentiana, Quassia, Rheum, Senna, Senega, Serpentaria, Valer
à Stück 3½ Sgr.; auf Verlangen auch welche mit anderer Bezeichnung.

II. Standgefässe zweiter Qualität.

Für Filialapotheken und andere billige Einrichtungen.

1857 **Flaschen,** *weisse,* mit genau eingeschliffenen Stöpseln.

Inhalt	½	1	2	3	4	5	6	8	10	12	14	16 Loth
Dtzd.	11½	11⅝	12⅝	14¼	15½	16½	18	19¼	20	21⅝	23½	26¼ Sgr.
Inhalt	18	20	22	24	30	32	36	48	60	72 Loth		
Dtzd.	29½	32½	34½	36½	42	44	46½	62½	77½	96 Sgr.		

1858 **Pulvergläser,** mit genau eingeschliffenen Stöpseln:

Inhalt	1	2	3	4	6	8	12 Unzen
à Stück	1⅜	2	2½	2⅞	3½	4⅜	6¼ Sgr.

1859 „ *runde,* mit weiter Oeffnung, durch Korkspunde, die mit übergreifend Holzdeckeln belegt sind, luftdicht verschlossen.

Inhalt	1	2	3	4	6	8	12	18	24	36 Unzen
à Stück	1¼	1⅜	2	2½	3¼	4	5	6	7	9 Sgr.

Diese Pulvergläser sind zu billigen, zweckmässigen, gefälligen Ständgefä wohl geeignet; sie werden auch mit eingebrannten Schildern und sehr schö eingebrannter Schrift versehen und dieses billig berechnet. Ausserdem eignen s dazu die No. 1863 und 1864 aufgeführten Papierschilder.

Andere und billigere Pulvergläser siehe No. 1294 b.

1860 **Büchsen,** von *Steingut,* sehr gefällig gearbeitet:

	hoch 2	2⅜	3½	4	4½	5	5½	6	6⅝	7	7½" Hö
ohne Schild und Schrift	2⅜	3	3½	4½	5¼	6	8⅜	10	12	13¾	15 Sgr.
mit gedruckten, aufgeleimten und lackirten Papierschildern	3½	3¾	4½	5½	6¼	6⅜	10	11¼	13¼	15	16½ „
mit eingebrannter Schrift	5½	6	6½	7	7½	9	12	13½	17½	19	26½ „

Wird um die eingebrannte Schrift auch noch ein Schildrand verlangt, so k dieses nach Grösse des Geschirres 1 Sgr. 3 Pf. bis 3 Sgr. mehr. Sollen die Büch statt cylindrisch, vasenförmig sein, so kostet das Stück 2 Sgr. 6 Pf. mehr.

1861 **Büchsen** von *gebranntem Thon,* mit Deckel, für Keller, Materialkammer

	3½	5¼	7	8¼	10½ Zoll hoch,
Inhalt	½	½	1	2	3 Quart (à 2¼ ℔)
à	3	4⅜	7½	10	14 Sgr.

Signaturen (Schilder an Standgefässe) auf starkes festes Papie sehr schöner Schrift gedruckt:

1862 I. *viereckige,* mit abgerundeten Ecken, vorräthig mit LAPIDARschrift auf 4 gen gelbes Papier gedruckte gegen 4000 Stück, Venena und Drastica roth alphabetischem Verzeichniss und Anweisung zum Aufklebeu. . . . 5 Thlr. 1

1863 II. einzeln in beliebiger Zahl nach anzugebendem Namen auf zuvor ert Bestellung besonders anzufertigende, in solchen Grössen und Formen, wie si vorhandenen Standgefässen richtig entsprechen:

ovale ⬭ oder achteckige ⯃

A. An Büchsen, Flaschen und Pulvergläser.						B. An Kästen.					
No. 0.	1½"	breit,	1⅛"	hoch,	à St. 6 ₰	No. 6.	4"	breit,	1"	hoch,	à St.
„ 1.	2"	„	1½"	„	„ 6 „	„ 7.	5"	„	1¼"	„	„
„ 2.	2½"	„	1⅞"	„	„ 6 „	„ 8.	6"	„	1½"	„	„
„ 3.	3"	„	2¼"	„	„ 7 „	„ 9.	7"	„	1¾"	„	„
„ 4.	3½"	„	2⅝"	„	„ 8 „	„ 10.	8"	„	2"	„	„
„ 5.	4"	„	3"	„	„ 9 „	„ 11.	9"	„	2¼"	„	„

herzförmige

No. 0.	1⅛"	hoch,	à Stück 6 ₰	No. 4.	3"	hoch,	à Stück 8 ₰
„ 1.	1¾"	„	„ 6 „	„ 5.	3½"	„	„ 8 „
„ 2.	2"	„	„ 6 „	„ 6.	3¾"	„	„ 9 „
„ 3.	2½"	„	„ 7 „	„ 7.	4½"	„	„ 9 „

Es werden dieselben in der Regel mit schwarzer Schrift auf gelbes, und di Narcotica mit schwarzer Schrift auf grünes Papier gedruckt. Sie können auch mi schwarzer Schrift auf weisses oder rothes, mit rother auf gelbes Papier, oder wi es sonst gewünscht wird, gedruckt werden. Die Schrift kann beliebig LAPIDAR- oder Rundschrift sein. Am meisten sichtbar, deutlich und in die Augen fallen de LAPIDARschrift und am schönsten nimmt sich dieselbe in herzförmiger Einfas sung aus, und bei vollständigen Einrichtungen am schönsten herzförmige Schilde auf Büchsen und Gläser und ovale Schilder an Kästen.

III. sehr elegante, auf blauem Ultramaringrund mit Goldschrift ge druckt, Namen und Schriftart beliebig:

ovale oder achteckige oder herzförmige.

A. An Büchsen, Flaschen und Pulvergläser.						B. An Kästen.					
No. 0.	1½″	breit,	1½″	hoch, à St.	7 Sgr.	No. 6.	4″	breit,	1″	hoch, à St.	9 Sgr.
1.	2″	„	1⅝″	„ „	8 „	„ 7.	5″	„	1¼″	„ „	10 „
2.	2½″	„	1⅞″	„ „	9 „	„ 8.	6″	„	1½″	„ „	11 „
3.	3″	„	2¼″	„ „	10 „	„ 9.	7″	„	1¾″	„ „	12 „
4.	3½″	„	2⅝″	„ „	11 „	„ 10.	8″	„	2″	„ „	13 „
5.	4″	„	3″	„ „	12 „	„ 11.	9″	„	2¼″	„ „	14 „

herzförmige

No. 0.	1½″	hoch, à Stück	8 Sgr.	No. 4.	3″	hoch, à Stück	14 Sgr.
„ 1.	1¾″	„ „	9 „	„ 5.	3¼″	„ „	12 „
„ 2.	2″	„ „	10 „	„ 6.	3½″	„ „	12 „
„ 3.	2½″	„ „	11 „	„ 7.	4½″	„ „	13 „

Die für Drastica und Narcotica bestimmten Signaturen werden auf schwarz- änzenden Grund mit ächter Silberschrift, und die für die directen Gifte schwarzglänzenden Grund mit Silberschrift und mit einem Todtenkopf ge- uckt; erstere kosten pro Stück 2 Sgr. und letztere pro Stück 4 Sgr. mehr als die blaues Papier mit Goldschrift gedruckten.

Copalfack, ganz feiner weisser, zum Lackiren obiger Papierschilder, 1 Gla Lth. enthaltend . . . . . 12 Sgr. 6 Sgr.

III. Reagentien

dauerhaften eleganten Kasten mit signirten Gläsern, welche gefüllt und mit gedruckten aufgeleimten Signaturen versehen sind.

5 Die in der *Pharmacopöa Borussica editio sexta* vorgeschriebene Reagentien.

Acetum concentratum — Acidum hydrochloratum — Acidum nitricum — Acidum lphuricum — Acidum sulphuricum dilutum — Aether — Ammoniacum carbonicum — mmoniacum oxalicum — Aqua hydrosulphurata — Argentum nitricum — Argentum lphuricum — Baryum chloratum — Baryta nitrica — Charta exploratoria coerulea - Charta exploratoria rubra — Cuprum sulphuricum — Ferro-Kalium cyanatum ivum — Ferro-halium cyanatum rubrum — Ferrum sulphuricum — Ferrum sul- huricum oxydulatum — Hydragyrum bichloratum — Liquor Ammoniaci caustici — iquor Ammoniaci hydrosulphurati — Liquor Ferri sesquichlorati — Liquor Natr ydrici — Natrum carbonicum — Plumbum aceticum — Spiritus Vini alcoholisatus - Tinctura Gallarum . . . . . 8 Rth. 15 Sgr.

7 b) Löthrohrreagentien dazu in feinen Gläsern mit eingeschliffenen Stöpseln; für Stück nach *Berzeli s* 1¼ Rth.; für 12 Stück nach *Rose* 1¾ Rth.; für 9 Stück nach *resenius* 1½ Rth.

8 c) die Geräthschaften dazu 10 Rth. Ein Besteck mit 3 tausendtheiliger räometerspindeln; *a.* eine für leichtere Flüssigkeiten, *b.* zwei für schwere, und inem Thermometer 4½ Rth.; ein messingenes Löthrohr mit gebohrter Platinspitze ½ Rth.; 1 Platinlöffel 1 Rth.; 1 Satz Bechergläser von 4 Stück 9 Sgr.; 3 Stück Digerir- läser von 2 und 5 Lth. und ½ Quart Inhalt 9½ Sgr.; 1 Digerirglas mit angeschmol- enem Gasleitungsröhrchen zu Darstellung und sofortiger Anwendung von Schwefel- asserstoffgas 2½ Sgr.; 1 Gestell mit 19 Reagirgläsern 21½ Sgr.; 2 Filtrirtrichter in Winkel von 60 Grad 5 Sgr.; einige verschiedenartig gebogene Gasleitungs- und einige lasröhrchen 5 Sgr.; eine Weingeistlampe 10 Sgr.; 2 Abdampfschalen von Porzellan 3 Sgr.: 2 Schmelztiegel von Porzellan mit Deckel 4 Sgr.; 1 Porzellanmörser 7½ Sgr.

1 Satz Korkbohrer von 3 Stück 13½ *Sgr.*; 1 Dreifuss von Blech, zur Weingeis passend, um Abdampfschalen, Digerirgläser etc. darauf zu stellen 7½ *Sgr.*

1869 **Reagentien** nach *Rose;* a) die 25 nothwendigsten. (Handbuch der analystischen Chemie von *Heinrich Rose.*). . . . . Chlorwasserstoffsäure — Salpetersäure — Schwefelsäure — Ammoniak — Kalihyd. — Kohlensaures Kali — Kohlensaures Ammoniak — Schwefelwassers Schwefelwasserstoffammoniak — Chlorbaryum — Salpetersaures Silberoxyd — wasserstoffsaures Ammoniak — Oxalsäure — Phosphorsaures Natron — Platin — Kieselfluorwasserstoffsäure — Kaliumeisencyanür — Kaliumeisencyanid — calcium — Essigsaures Bleioxyd — Schwefelsaures Eisenoxydul — Zinnchlo Alkohol — Destillirtes Wasser — Reagenspapiere.

1870 **Reagentien** nach *Rose;* b) nämlich die vorerwähnten 25 und aus noch die 34 andern, mithin zusammen 59 . . . . . Chlor — Essigsäure — Weinsteinsäure — Schwefelsaure Thonerde — Kohler stoffsäure — Bernsteinsaures Ammoniak — Schwefelsaure Talkerde — Chlor Kali — Jodkalium — Zweifachkohlensaures Kali — Schwefelsaures Kali — Sch saure Kalkerde — Kalkwasser — Kohlensaure Baryterde — Goldchlorid — Sal saures Quecksilberoxydul — Quecksilbercyanid — Quecksilberchlorid — Sch saures Kupferoxyd — Eisenchlorid — Schwefelichte Säure — Phosphorichte Sä Basisch-kieselsaures Kali — Kaliumschwefelcyanid — Salpetersaures Kali — Z Eisen — Kupfer — Gold — Mangansuperoxyd — Indigo — Stärkmehl — Aet Galläpfeltinktur.

1871 c) Dazu die 12 Löthrohrreagentien nach *Rose* in Gläsern mit Glasstö die Kobaltauflösung in einem Glase mit aufgeschliffener Kapsel und mit einge fenem verlängerten Stöpsel, mehr . . . . . 1 *Rth.*

1872 d) Apparate dazu (wie sie nach *Rose* von Pag. 572 bis 575 aufgeführt 22 *Rth.* 15 *Sgr.*, und zwar folg Gestell mit 20 Reagirgläsern 25 *Sgr.*; 4 in der Hütte gefertigte Stehkölbchen (fläschchen) 8 *Sgr.*; 6 Bechergläser 17½ *Sgr.*; 4 gläserne Filtrirtrichter 7½ *Sgr.*; 1 geistlampe mit Stativ nach *Berzelius* 3⅔ *Rth.*; eine Weingeistlampe von Glas 8 1 Streifen Platinblech 1 *Rth.*; 1 Platintiegel mit Deckel 10 *Rth.*; 3 porzellane mit Deckel 7½ *Sgr.*; 5 porzell. Schalen 16 *Sgr.*; 3 Uhrgläser 2 *Sgr.*; 1 Achatmör Pistille 1½ *Rth.*; 3 Glasstäbe 3 *Sgr.*; 6 Glasröhren 6 *Sgr.*; 1 Spritzflasche 3 *Sgr.*; entwickelungsflaschen mit 3 Oeffnungen 19 *Sgr.*; 1 Schwefelwasserstoffgasentwick glas 2½ *Sgr.*; 3 Retorten mit 3 Vorlagen, alles tubulirt 1 7/12 *Rth.*; 1 Löthrohr vo sing mit gebohrter Platinspitze 1 7/12 *Rth.*; 1 Buch gewöhnliches Filtrirpapier 6 Bogen schwedisches Filtrirpapier 5 *Sgr.*.

1873 Analytischer Apparat nach *Duflos,* (Theorie und Praxis der pharm schen Experimentalchemie etc. von *Adolph Duflos.*)

a) Reagentien, flüssige, wie solche zum Gebrauch vor dem Löthrohre . . Acidum aceticum — Acidum fluo-silicic. — Acidum hydrothionicum — Acid dicum — Acidum muriaticum — Acidum nitricum — Acidum nitrico-muriati Acidum nitropicricum — Acidum oxalicum — Acidum sulphuricum — Acidu phuricum dilut — Acidum sulphurosum — Acidum tartaricum — Aqua Calc Aqua chlorata — Ammonium aceticum — Ammonium carbonicum — Ammoniu sticum — Ammonium muriaticum — Ammonium phosphoricum — Ammoniu phuratum — Amylum — Argentum aceticum — Argentum metallicum — Ar nitricum — Argentum sulphuricum — Aurum metallicum — Aurum muriati Baryta acetica — Baryta carbonica — Baryta carbonica pulv. — Baryta caus Baryta muriatic. — Baryta nitrica — Borax pulv. — Calcaria pura — Calcar sicca — Calcaria sulphur. — Charta explorator. coerul — Charta explor. r — Cobalt. nitricum — Cuprum aceticum — Cuprum metallicum, Kupferfei Kupferblech — Cuprum sulphuric. — Ferrum muriatic. oxydat. — Ferrum m oxydulato-oxydatum — Ferrum sulphuricum — Jodum — Kali anthrazothion Kali borussicum flav. — Kali borussic. rubr. — Kali carbonicum — Kali carb acidul — Kali causticum — Kali chloricum — Kali chronicum flav. — Kali jodicum — Kali sulphuricum acid. pulv. — Kali sulphurosum — Liquor acidi 500 Gran genau 10 Gran wasserleeres Ammoniak enthaltend — Liquor alka cus 500 Gran genau 31,86 Gran reine Salpetersäure enthaltend — Magnesia niato-muriatica — Magnesia sulphurica — Natrum carbonicum — Natrum c

alv. — Natrum muriaticum — Platina muriatica — Plumbum aceticum — Sal microcosmicus pulv. — Spiritus Vini alcoholisatus — Stannum muriatic. oxydulat. — Tinctura Gallarum — Tinctura Pigmenti indici — Zincum metallic. in kleinen Stangen — Zincum sulphuricum.

Nebst zwei polirten eisernen Spateln zu Reactionen auf Kupfer, einigen Stücken Platindraht und einer Messingblechdose mit Kohlenstücken zu Versuchen auf trockenem Wege.

b) Instrumente und Geräthschaften . . . . . 65 Rth.

Ein Aräometer, bestehend aus einer Spindel für leichtere und zwei Spindeln für schwerere Flüssigkeiten als Wasser.

Ein Thermometer nach *Celsius*; ein Gasmesscylinder; eine feine Wage, welche bei 20 Grammen Belastung noch 5 Milligrammen anzeigt; eine feine Wage, welche bei 2 ℔ Belastung noch ¼ Gran anzeigt; ein Satz Grammengewicht von 2 Hectogrammen bis 1 Gramme von Messing, und von 5 Decigrammen bis 1 Milligramme von Platin; ein Satz Grangewicht von 1 ℔ bis 15 Gran von Messing, und von 10 Gran bis $\frac{1}{10}$ Gran von Silber; eine *Berzelius*sche Lampe mit Zubehör; eine Weingeistlampe von Glas; ein Tiegel von Platin von ⅛ Unze Inhalt; ein Tiegel von Silber von 1 Unze Inhalt; drei Tiegel von Porzellan verschiedener Grösse mit Deckeln; vier Abdampfschalen von Porzellan verschiedener Grösse; drei Retorten mit Vorlagen von Glas, verschiedener Grösse, alles tubulirt; ein Retortenhalter; zwei Sicherheitsröhren von Glas; ein Stativ mit 19 Reagirgläsern; sechs Probirkolben von Glas — Kochfläschchen — verschiedener Grösse; sechs Glasröhren zu beliebigem Gebrauch; zwei Kautschuckblätter zu Verbindung von Glasröhren; ein Filtrirapparat, bestehend aus Trichter, Becherglas und Stativ; zwei Spritzflaschen verschiedener Grösse; ein alkalimetrischer Apparat, bestehend: a) aus Messcylinder mit Hahn und b) einer graduirten Messröhre mit Fuss und Ausguss; ein Löthrohr von Messing mit Mundstück von Horn und gebohrter Platinspitze.

Apparat zu qualitativen Analysen. 70 Reagentien nach *Fresenius* Untersuchungen auf nassem und trockenem Wege enthaltend. (Anleitung zur chemischen Analyse von Dr. *Remigius Fresenius*). . . . . 22 Rth.

a) Reagentien auf nassem Wege.

Wasser — Alkohol — Aether — Chlorwasserstoffsäure — Salpetersäure — Salpetersalzsäure — Essigsäure — Chlorammonium — Blaues Lackmuspapier — Schwefelwasserstoffwasser — Schwefelwasserstoff — Schwefelammonium — Schwefelkalium — Kohlensaures Kali — Ammoniak — Kohlensaures Ammoniak — Chlorbaryum — Salpetersaures Baryt — Chlorcalcium — Salpetersaures Silberoxyd — Salzchlorid — Schwefelsaures Kali — Phosphorsaures Natron — Neutrales chromsaures Kali — Cyankalium — Ferrocyankalium — Kieselfluorwasserstoffsäure — Oxalsäure — Oxalsaures Ammoniak — Weinsteinsäure — Saures weinsteinsaures Kali — Essigsaurer Baryt — Aetzbaryt — Zinnchlorür — Goldchlorid — Platinchlorid — Eisen — Eisen — Kupfer — Essigsaures Kali — Aetzkalk — Schwefelsaurer Kalk — Chlormagnesium — Schwefelsaures Eisenoxydul — Eisenoxyduloxydlösung — Bleioxyd — Neutrales essigsaures Bleioxyd — Basisch essigsaures Bleioxyd (Bleiessig) — Kupferoxyd — Schwefelsaures Kupferoxyd — Salpetersaures Quecksilberoxydul — Quecksilberoxyd — Quecksilberchloryd — Salpetersaur. Silberoxydammoniak — Schwefelige Säure — Chlor — Indigoauflösung — Stärkekleister.

b) Reagentien auf trockenem Wege.

Chlorsaures Kali u. Kohlensaures Natron — Kohlensaurer Baryt — Salpetersaures Kali — Kohle — Kohlensaures Natron — Cyankalium — Doppelt Borsaures Natron — Phosphorsaures Natronammoniak — Salpetersaur. Kobaltoxydul.

Die drei Reagenzmetalle, chemisch reines Zink, polirtes Kupfer und Eisen kommen in ein Etui und Kohle in eine Büchse von Messing.

c) Apparate und Geräthschaften . . . . . 16 Rth.

Eine *Berzelius*sche Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug 3⅔ Rth.; eine gläserne Weingeistlampe 10 Sgr.; ein Löthrohr von Messing mit gebohrter Platinhülle 1 $\frac{7}{12}$ Rth.; ein Platintiegel mit Deckel ½ Lth. Inhalt 3½ Rth.; Platinblech 2 Zoll lang 1 Zoll breit 3 Rth.; Platindraht 4 Stück, jedes 3 Zoll lang, in einem Gläschen mit Wasser 1 $\frac{1}{12}$ Rth.; ein Gestell mit 20 Reagirgläsern verschiedener Grösse ohne Ausguss 25 Sgr.; zwei Bechergläser 6 Sgr.; drei Glaskölbchen 6 Sgr.; drei Porzellanschälchen 9 Sgr.; drei Porzellantiegel mit Deckel 10 Sgr.; drei Glastrichter verschiedener Grösse im Winkel

von 60 Grad 6 Sgr.; einige Glasstäbe und Glasröhren 5 Sgr.; drei Uhrgläser dener Grösse 6 Sgr.; eine Reibschale von Achat 2 Rtl.; zwei eiserne Löffel Heft und Deckel 15 Sgr.; eine kleine Tiegelzange 12½ Sgr.

1878 Apparat zu quantitativen Analysen nach *Fresenius* (Anleit quantitativen Analyse nach Dr. *C. Remig. Fresenius*, pag. 67—80), enthal folgenden Reagentien, zu Untersuchungen a) auf nassem b) auf troc Wege und c) zur organischen Elementaranalyse . . . . . .

a) zu Untersuchungen auf nassem Wege:
Destillirtes Wasser — Alkohol absoluter — Alkohol 89 % Tralles — A Chlorwasserstoffsäure — Salpetersäure — Salpetrige Salpetersäure — Köni — Essigsäure — Chlorammonium — Schwefelsäure concentrirte — Schw verdünnte — Schwefelsäure gewöhnliche englische — Schwefelwasserstoff Schwefelwasserstoffschwefelammonium — Schwefelkalium — Kali — Koh Kali — Kohlensaures Natron — Ammoniak — Kohlensaures Ammoniak - baryum — Salpetersaurer Baryt — Cyankalium — Salpetersaures Silbe Chlor — Phosphorsaures Natron — Oxalsaures Ammoniak — Bernsteinsa moniak — Barytwasser — Kohlensaurer Kalk — Kohlensaurer Baryt — S saures Eisenoxydul — Quecksilberoxyd — Quecksilberchlorid — Zinnc Goldchlorid — Platinchlorid — Kieselfluorwasserstoffsäure — Weinstein Schweflige Säure — Kupferblech — Zinn in Streifen — Essigsaures Kali - calcium — Fluorcalcium — Chlormagnesium — Eisenchlorid — Bleioxyd trales essigsaures Bleioxyd — Palladiumchlorür — Arsenchlorür.

1879 b) zu Untersuchungen auf trockenem Wege:
Kohlensaures Natron — Barythydrat — Saures Schwefelsaures Kali — Salpe Kali — Salpetersaures Ammoniak — Borax.

1880 c) zur organischen Elementaranalyse:
Kupferoxyd — Chromsaures Bleioxyd — Chlorsaures Kali — Natronkalk peltkohlensaures Natron — Kupferdrehspäne — Kalilauge — Kalihydrat - calcium, rohes geschmolzenes — Chlorcalcium, gereinigtes.

1881 Die Apparate und Geräthschaften, wie sie nachstehend aufgefü dazu . . . . . .
Eine *Berzelius*sche Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug und Porzellanfus eine gläserne Weingeistlampe 10 Sgr.; ein Löthrohr von Messing mit Munds Horn und gebohrter Platinhülle 1 17½ Rtl.; ein Platintiegel mit Deckel ½ 2 3½ Rtl.; Platinblech 2 Zoll lang 1 Zoll breit 1 Rtl.; Platindraht 4 Stück, je lang, in einem Gläschen mit Wasser 1 1½ Rtl.; ein Gestell mit 20 Reagirglä schiedener Grösse ohne Aussguss 25 Sgr.; zwei Bechergläser 6 Sgr.; drei chen 6 Sgr.; drei Porzellanschälchen 9 Sgr.; drei Porzellantiegel mit Decke drei Glastrichter verschiedener Grösse im Winkel von 60 Grad 6 Sgr.; eini stäbchen und Glasröhren 5 Sgr.; drei Uhrgläser verschiedener Grösse 6 S Reibschale von Achat 2 Rtl.; zwei eiserne Löffelchen mit Heft und Deckel eine kleine Tiegelzange 12½ Sgr.

Soll dazu noch kommen
Ein Apparat zu Darstellung und Reinigung von Wasserst bestehend aus einer Gasentwickelungsflasche mit einer Oeffnung, Rohr zu A der mit Sublimatauflösung getränkten Baumwolle, Glas zur Kaliauflösung, Schwefelsäure, Leitungsröhren, um das Gas durch diese Flüssigkeiten zu und alles mit Kautschuckröhren und Kork mit einander verbunden . . 2 T

Ein Apparat zu Darstellung und Reinigung von Chlorg Kolben, Glas zur Schwefelsäure und den erforderlichen Gasleitungsröhren, s durch Kautschuckröhren und Kork mit einander in Verbindung gebracht 2 T

1882 Apparat zur qualitativen und quantitativen Analyse na *F. von Gorup-Besanez*; enthaltend die untenstehenden 60 Reagentien un rohr-Reagentien . . . . . .

A. Wasser — Alkohol — Aether — Jodlösung — Salzsäure — Salpeter Phosphorsäure — Schwefelsäure — Essigsäure — Oxalsäure, gelöst — O krystallisirt — Weinsäure, krystallisirt — Gerbsäure — Kali, trocken — K löst — Ammoniak — Aetzkalk, trocken — Aetzkalk, gelöst — Aetzbaryt — saures Kali — Kohlens. Ammoniak — Kohlens. Kalk — Kohlens. Baryt - baryum — Salpetersaures Silberoxyd — Salpetersaur. Quecksilberoxydul -

erchlorid — Platinchlorid — Schwefelsaures Kupferoxyd — Neutrales essigsaures oxyd — Basisch essigsaur. Bleioxyd — Zinnchlorür — Ferrocyankalium — Fercyankalium — Eisenchlorid — Eisenvitriol — Alaunlösung — Oxalsaur. Ammoniak Schwefelsaures Magnesia — Schwefelsaures Natron — Phosphorsaures Natron — wefelwasserstoff-Wasser — Schwefelwasserstoff-Ammoniak — Chlorwasser — rkemehl — Einfach chromsaur. Kali — Chlorzink — Blaues Lacmus- u. Curcumapier — Geröthet Lacmus-Papier.

Löthrohr-Reagentien: Kohlensaur. Natron und kohlensaur. Kali — Kohlens yt — Salpeters. Kali — Kohle — Kohlens. Natron — Cyankalium — Borax — sphorsalz — Salpeters. Kobaltoxydul (im Glase mit langem Stöpsel und Capsel)

B. Geräthschaften und Apparate dazu.

estell mit 19 Reagirgläsern 25 *Sgr.*; 24 Stück Reagirkelche 25 *Sgr.*; 1 Satz Becherer von 2 bis 15 Unzen Inhalt 17½ *Sgr.*; 3 Cylinder mit Ausguss 18¾ *Sgr.*; 6 Stück kergläser verschiedener Grösse 5 *Sgr.*; 6 Stück Flaschen mit Glasstöpsel 6¾ *Sgr.* tück dergleichen ohne Glasstöpsel 5 *Sgr.*; 3 Stück Porzellankruken 3½ *Sgr.*; 9 Stück zkolben (Digerirgläser) von 1 bis 32 *Lth.* Inh. 20 *Sgr.*; 3 Stück Retorten von 2, 4 Unzen Inhalt 8¾ *Sgr.* und 3 Stück dergl. mit Tubulus und Stöpsel 16½ *Sgr.*; 3 Stück lben von 2, 4, 6 Unzen Inh. 7 *Sgr.* und 3 Stück dergl. mit Tubulus und Stöpse *Sgr.*; 1 Retortenhalter und 2 Kolbenträger 1¾ *Rth.*; 6 Stück Glasstäbe und 12 Stück sröhren 21¼ *Sgr.*; 1 Spritzflasche 5 *Sgr.*; eine solche zur Anwendung heissen Was- s 10 *Sgr.*; 6 Stück Uhrgläser verschiedener Grösse 8 *Sgr.*; 2 Glaspipetten 4½ *Sgr.* Apparat zum Aussüssen und Filtriren 1½ *Rth.*; 1 Buch schwedisches Filtrirpapier *Sgr.* und 1 Buch gewöhnliches Filtrirpapier 2½ *Sgr.*; 4 Stück Filtrirtrichter von —4″ Durchmesser 10½ *Sgr.*; 1 Picnometer 2½ *Rth.*; 1 Satz von 5 Stück Abdampfschälchen 16 *Sgr.*; 2 dergl. mit Tille zum Stiel 7 *Sgr.*; 3 Stück Abdampfschalen 8 *Sgr.* glasurte und 1 unglasurte porzellane Reibschalen mit Pistillen 27½ *Sgr.*; 1 Achatörser 1½ *Rth.*

1 Mörser von Messing 4 Thlr.; 2 Einsätze hessischer Schmelztiegel 5 Sgr.; 3 porllane Schmelztiegel 7½ Sgr.; 3 Glühschälchen 3¾ Sgr.; 1 Platintiegel 20 Thlr. Stück Platinblech (2 □″) 20 Sgr. und 1 Stück Platindraht 20 Sgr.; 1 Pincette t Platinspitze 1½ Thlr.; 1 Tiegelzange 12½ Sgr.; 1 eiserner Universal-Ofen nach ahr, mit Zugrohr unter dem Roste 5 Thlr.; 1 Berzeliussche Lampe nach *Rumels* g 5 Thlr.; 1 Weingeistlampe von Glas mit Tubulus u. Stöpsel 12½ Sgr.; 1 Gestell zu für Abdampfschälchen u. s. w. 7½ Sgr.; 1 Löthrohr von Messing mit gebohrte tinspitze 1 7/8 Thlr.; 2 chemische Thermometer nach *Réaumur* und *Celsius* von bis + 300 Grad 3 Thlr. und von 0 bis + 150 nach *Celsius* 1½ Thr.; 1 pneumache Wanne 1½ Thlr.; 1 feine chemische Tarirwage mit Gewichten 25 Thlr.; 1 Tarirage von 14″ Balkenlänge 8½ Thlr.; Gewichte zu letzterer von 4 ℔ bis 1 *Lth.* Thlr.; 1 Microscop 50 Thlr.; 1 Messer zu Kork und Papier 12½ Sgr.; 1 Scheer Sgr.; 1 Satz Korkbohrer 1½ Thlr.; 1 runde und 1 dreieckige Feile 8½ Sgr. Dutzend Korke verschiedener Grösse 25 Sgr.; 3 Triangel von Eisendraht 2½ Sgr. Spatel von Eisen 14 Sgr.; 3 Spatel von Porzellan 16½ Sgr.; 3 Löffel von Horn Sgr.; 3 wollene und 1 leinenes Colatorium 20 Sgr.; 2 Tenakel 9 Sgr.; Giessen ftbad von Kupfer (Taf. II. Fig. 4) mit Zubehör 6½ Thlr.; Schwefelsäure-Apparat af. II. Fig. 5) 3 Thlr.

Vogelsches Wasserbad von Kupfer (Taf. III. Fig. 3) 2 Thlr. 15 Sgr.
asserbad nach *Fresenius* mit Zubehör 6 Thlr. 22 Sgr. 6 Pf.
Chlorcalcium-Apparat zum Abdampfen (Taf. II. Fig. 6) . . . . . 2 Thlr
Alkalimetrischer Apparat nach *Fresenius* u. *Will* (Taf. II. Fig. 7) 20 Sgr
Instrument zu Absorbt. d. Ausathmungsgases (Taf. II. Fig. 8) 3 Thlr
Apparat zur directen Bestimmung der Blutkörperchen nach *Figuier-Duma* pag. 246. Taf. II. Fig. 9), Filtrirapparat mit Gestell und den Glasröhren 3¼ Thlr.
in Gasometer von Glas 7½ Thlr.
Apparat zu Entfettung organischer Substanzen (pag. 353. Taf. II. Abb. 10) estehend aus 2 Kolben, Kühlgefäss, Glasröhren, 2 Stativen von Holz, Weingeistmpe mit Stativ . . . . . 5 Thlr
Exspirator nach *Vierordt* (pag. 355. Taf. II. Fig. 11), ein Glasballon von a. 8000 bis 1000 Cub.-C. mit Hahn und Ansatzrohr . . . . . 5 Thlr. 15 Sgr
Anthrakometer nach *Vierordt* (pag. 356. Taf. II. Fig. 12), bestehend aus Glaskugel von genau angegebenem Inhalt, ca. 2442 Cub.-C., mit 1½ Meter langem

circa 2 Cent. an innerem Durchmesser haltenden genau graduirten Rohre
einer Flasche von circa 250 Cub.-Centim. Inhalt mit Messingfassung . .

1892 Apparat zu Aufsammlung des Athmungsgases nach *Brunner* und *Val*
358. Taf. II. Fig. 13), bestehend aus Flasche von ca. 9000 bis 12000 Cub.
deren Inhalt genau angegeben ist, mit Messingfassung, 2 luftdicht sch
Hähnen, geradem Rohr, welches durch Kautschuck mit einem gebogenen
Rohre, an dem ein Hahn und Mundstück befindlich, verbunden ist . . . .

1893 Apparat zu Bestimmung der Kohlensäure der Ausathmungsluft nac
und *Valentin* (pag. 359. Taf. II. Fig. 14), bestehend aus den nöthigen Ga
und anderen Röhren mit den erforderlichen Verbindungen 2 Thlr. 15 S
3 Stative zum Tragen derselben 3 Thlr. 10 Sgr., dazu ein Gasometer
7 Thlr. 15 Sgr.; Respirationsapparate mehrfache andere No. 360—373, 18

A

1894 **Reagentien.** Zu Maassanalysen, mit Anw
titrirter Flüssigkeiten, nach Dr. *H. Schwarz*
tische Anleitung zu Maassanalysen etc.
Reagentien dazu sub No. 1916; auch werden alle and
speciell aufgeführten geliefert, ebenso wie Titrirflüssi
(Lösungen) genau von angegebenem Gehalt.

1895 Instrumente und Geräthschaften dazu.

A. *Büretten*, Messkännchen mit Holzfuss. Abb. A.

	10	25	50	100	200 Cub.-Cent. entha
getheilt in	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$ Grade
a) à Stück	$\frac{3}{8}$	1	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{8}$ Thlr.
getheilt in	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$	1	1 Grade
b) à Stück	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	1	1	$1\frac{1}{8}$ Thlr.

B. *Büretten*, Messkännchen nach *Mohr* mit Kautschuckrohr und Quets

	25	30	50	100 Cub.-Cent. enthaltend,
getheilt in	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$ Grade
c) à Stück	1	$1\frac{1}{8}$	$1\frac{1}{2}$	$1\frac{3}{8}$ Thlr.
getheilt in	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{2}$	1 Cub.-Cent.
d) à Stück	$1\frac{1}{12}$	$1\frac{1}{12}$	$1\frac{1}{8}$	$1\frac{3}{8}$ Thlr.

e) Dazu ein Stativ von Messing zum Tragen der Pipette mit Quetschhahn
Polytechn. Journal 35. Jahrg. 7. Heft, pag. 42.

C. Apparat zu Maassanalysen zusammengestellt nach Dr. *Schwarz*:

I. Graduirte Gefässe:

1 Bürette nach *Mohr* in 10tel Cub.-Centim. getheilt, mit Quetschhahn auf
stativ $3\frac{1}{3}$ Thlr.; 1 Bürette nach *Gay-Sussov* in 10tel Cub.-Centim. getheil
1 Kochflasche bis zum Theilstrich 1 Liter enth. $12\frac{1}{2}$ Sgr.; 1 dergl. bis z
strich $\frac{1}{2}$ Liter enthalt. 10 Sgr.; 1 dergl. bis zum Theilstrich $\frac{1}{4}$ Liter enth
1 Cylinder in 100 Cubik-Centim. getheilt 1 Thlr.; 4 Pipetten bis zum
50 20 10 5 Cub.-Cent. enth.
7 5 4 3 Sgr.

II. Anderweite Apparate:

8 Standflaschen mit eingeschliff. Stöpsel, 1 Liter fassend, zu Normalflüssigl
Normalschwefelsäure, Normalnatron u. s. w. à 11 Sgr.; 1 Satz Bechergläser.
nach No. 503, $1\frac{2}{3}$ Thlr.; 2 tubul. Retorten mit eingeschl. Stöpsel 4 u. 8 U
$6\frac{1}{2}$ Sgr.; 2 tubul. Kolben mit eingeschl. Stöpsel 4 u. 8 Unz. $5\frac{1}{2}$ u. $6\frac{1}{2}$ Sg
lutionsmörser von Porzellan 14 Sgr.; 1 *Berzelius*sche Weingeistlampe (
$3\frac{2}{3}$ Thlr.; 1 Weingeistlampe von Glas 10 Sgr.; 1 Retortenhalter mit Filt
2 Thlr.; 1 Satz, 9 St. Abdampfschälchen (No. 4A) 1 Thlr. 4 Sgr.; 1 feine
wage (No. 1743c) mit Stativ, Kasten und Gewichten 28 Thlr.; 1 Platintieg

III. Reagentien in 17 Gläsern 3 Thlr.

Concentrirte Schwefelsäure — Kohlensaur. Natron, geglüht — Oxalsäure,
sirt — Chromsaur. Kali — Uebermangansaur. Kali — Zinnchlorür — Eis
flüssig — Eisendraht, feinstes, 1 Rolle — Unterschwefligsaur. Natron — M
— Lacmus — Blaues Lacmus- u. Cucuma-Papier — Geröthetes Lacmus-
Indigosolution.

Sollen diese Reagentien in einen eleganten verschliessbaren Kasten mit
kommen, so wird derselbe noch besonders mit $3\frac{1}{3}$ Thlr. berechnet.

Kochfläschchen (Abb. D 8) mit Abzeichnung für 1 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ Liter à 12½ 10 7½ Sgr.

Stehcylinder (Cylinder mit Rand und Fuss), 100 Cub.-Cent. enthaltend und in 100 Cub.-Cent. getheilt . . . . . 1 Thlr.

Pipetten, genau abgetheilt bis zu einem Theilstriche, enthaltend

5 10 20 25 50 100 Cub.-Cent.

à Stück 3 4 5 6 7 8 Sgr.

Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel, bis zu einer Marke 100 Cub.-Cent. fassend, zur Auflösung des Jodes . . . . . 20 Sgr.

Ballon, bis zu einer Marke am Halse genau 100 Grammen concentrirte Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) von 1,8427 specifisch Gewicht fassend . . . . . 15 Sgr.

rmometer von 0 bis + 40 C. in halbe Grade getheilt 2½ Thlr.

Kolben 1 Thlr. — 1 Satz Bechergläser 1¼ Thlr. — 9 Abdampfschälchen 1 Thlr. 4 Sgr. 1 Platintiegel mit Deckel 6 Thlr. — 1 Weingeistlampe von Glas 8½ Sgr. — 1 *Bers*sche Lampe nach *Rammelsberg* 5 Thlr. — Glasstäbe und Glasröhren 10 Sgr. — feine chemische Wage mit Grammengewichten, je nach Grösse und Feinheit 12, und 30 Thlr. — 1 Gestell mit 19 Reagirgläsern 25 Sgr. — 7 Stück Filtrirtrichter ½ Sgr. — ½ Buch schwedisches Filtrirpapier 10 Sgr. und 1 Buch gewöhnliches Sgr. — 1 Filtrirgestell mit Glasplatte und hölzernen Untersatzklötzchen für die ser 2 Thlr. — 1 dünner Kolben zur Bestimmung der Schwefelsäure nach dem *rzog von Leuchtenberg* 10 Sgr. — 1 Messinstrument nach *Henry* zur Pottasimetrie, s Messingstativ mit Spiegelstreifen, auf welchen die Scala 1 bis 100 eingravirt , mit 3 genau gravirten Röhren 4 Thlr. — Kugelapparat nach *Will* und *Varrentapp* 10 Sgr. — Aufbewahrungsgefäss für die Salzlösung zur Silberbestimmung, ein lindrisches Gefäss aus Kupferblech, ca. 100 Litre fassend, mit Flüssigkeitsstandiger in Litre getheilt, mit Hahn 6 Thlr. — Mischapparat nach *Gay-Lyssac* mit rmometer 6 Thlr. — Schüttelapparat von Weissblech mit 12 Abtheilungen, 12 schen enthaltend, 5 Thlr. — Marienbad von Kupfer mit durchlöchertem doppelten den und 12 dünnen gleichmässig starken Flaschen mit Glasstöpseln 10 Thlr. — Blasebalg mit knieförmig gebogenem Glasrohr 2 Thlr.

Hierzu können beliebig Gegenstände hinzugefügt oder es können auch von den geführten welche weggelassen und überhaupt nach Wunsch ausgewählt werden.

Löthrohrapparat nach *Plattner,* vollständig zu qualitativen und quantiven Bestimmungen, sämmtliche unten aufgeführte Reagentien und Geräthschaften zwar erstere in einer besondern Cassette enthaltend, mit Lederfutteral mit dhaben und Tragriemen zu Aufnahme des vollständigen Apparats:

I. Reagentien.

Zu solchen Löthrohrproben, die ohne Mitanwendung des nassen Weges ausgeführt werden.

a) Allgemeine Reagentien:

— Neutrales oxalsaures Kali — Cyankalium — Borax — Phosphorsalz — Salersaures Kali — Doppeltschwefelsaures Kali — Verglaste Borsäure — Salpeterres Kobaltoxydul, aufgelöst — Probeblei, gekläret — Zinn — Eisen — Silber — d — Arsenik.

bige 15 Reagenzien allein in Gläsern mit eingeschliffenem Stöpsel oder Holzasen 2¾ Thlr., ein zierliches Holzkästchen dazu 1½ Thlr.

b) Besondere Reagentien:

öthetes Lakmuspapier — Blaues Lakmus- und Ferambuchpapier — Antimonres Kali — Kochsalz — Flussspath — Kieselerde — Kupferoxyd — Oxalsaures keloxydul — Stärkemehl — Graphit — Ein Probirstein.

bige 13 Reagentien allein mit eingeschliffenen Stöpseln 2 Thlr., ein zierliches zkästchen dazu 1¾ Thlr.

Die sub a und b aufgeführten Reagentien in Gläsern zusammen in einem zieren Kästchen. . . . . 5 Thlr.

Zu Löthrohrproben, die bei Mitanwendung des nassen Weges ausgeführt werden.

c) Allgemeine Reagentien:

wefelsäure — Salpetersäure — Chlorwasserstoffsäure — Essigsäure — Oxalsäure tzkali — Aetzammoniak — Kohlensaur. Ammoniak — Platinchlorid — Destillirtes sser.

d) **Besondere Reagentien:**

Weinsteinsäure — Kohlensaur. Kali — Neutrales schwefels. Kali — Salz
lybdänsaur. Ammoniak — Kaliumeisencyanur — Schwefelammonium —
— Kupfervitriol — Bleizucker — Galläpfeltinktur — Absoluter Alkohol

II. Apparate und Zubehör zu beliebiger Auswal

Löthrohr von *Argentan* mit zwei gebohrten Platinspitzen und ein
Winkel gebogene Spitze dazu zum Glasblasen 3 Rtl. — Löthrohrla
— Kohle aus gepulverter Holzkohle und Stärkekleister durch Glühen
a) 2 Stücken lang 80, breit 20, stark 10 Millimeter à 3¾ Sgr.; b) 4
von 25 Millimeter Durchmesser à 1½ Sgr.; c) 6 Kohlen flach schaalen
à 1½ Sgr.; d) 6 Kohlentiegel à 6 Sgr.; e) 3 Kohlentiegel mit Kohlende
— Platindraht und Blech zum Kohlenhalter 16 Sgr., mit am Kohlen
— Platindraht und Blech zu Reactionsproben 1 Rtl.; 1 Heftchen
Platindraht, auch als Etui dazu 10 Sgr. — 2 Platinlöffel, ein gröss
kleinerer, ersterer mit Heft 3 Rtl. — 1 kleines Blech von Feinsilb
6 Stück gebogene Glasröhren 200 Millimeter lang und circa 6 Milli
messer 6 Sgr. — 6 Stück gebogene Glasröhren 80 Millimeter la
6 Millimeter Durchmesser, unten zugeschmolzen 4 Sgr. — 3 Stück Gla
(Fig. 19) à 6 Sgr. — 10 Stück Thonschälchen à 1 Sgr. — 10 Stück
(Fig. 25) à 1½ Sgr. — 2 Loth Knochenasche, gesiebte gröbere 5 S
Knochenasche, geschlemmte feine 7½ Sgr. — 1 Futteral mit Roll
papier und Holzcylinder dazu 12½ Sgr. — 2 Loth Pasta aus 7 Theile
verter Kohle und 1 Theil Thon 5 Sgr. — 1 feine Analysenwage
bei Belastung mit 2 Decigramm. noch 0,1 Gramme angebend, mit Maha
Stativ zum Aufstellen, Pinselhalter, Elfenbeinlöffel, einem Schälchen
schen Wägungen, einem Schälchen von Glas, zwei Paar messingene
chen und einem Satz messingene Gewichte von 2 Decigrammen bis
16 Rtl. — 1 Satz silberne Gewichte von 1000 bis 0,1 Milligramme
— 1 Glasgehäuse, zusammenlegbar, zur Wage 6 Rtl. — 1 Löthr
massstab von Elfenbein 2½ Rtl. — 1 doppelte Loupe 25 Sgr. —
Schnabelpincette 12½ Sgr. — 1 kleine Pincette 6 Sgr. — 1 eis
zur Lampe 5 Sgr. — 1 messingene Doppelpincette mit Platinspitz
1 Hammer von Stahl 25 Sgr. — 1 Ambos von Stahl mit Ring 12
Mörser von Achat 2 Rtl. — 1 Scheere mit starken Backen 7½ Sgr. —
stahl 6¼ Sgr. — 3 Kohlenbohrer, verschiedene, à 20, 8, 6 Sgr. —
stativ mit Bolzen und 2 Mönchen 1½ Rtl. — 1 Diamantmörser
Stahl 3¼ Rtl. — 1 messingene Spirituslampe 1 Rtl. — 1 gläserne
lampe mit messingenem Deckel 15 Sgr. — 3 engl. Faden: 1 runde,
1 dreieckige 12½ Sgr. — 1 Einlegemesser von Stahl 7½ Sgr. —
Mongkapsel 7½ Sgr. — 1 eiserner polirter Spatel 3½ Sgr. — 1
Löffelchen 5 Sgr. — 1 kleiner Haarpinsel 1 Sgr. — 1 Prob
11¼ Sgr. — 1 Probirbleimaass 3¾ Sgr. — 1 Kapellenstativ
und 2 Mönchen 2½ Rtl. — 2 grosse und 4 kleine Porzellanschäl
— 2 Uhrgläser 2 Sgr. — 12 Probirgläser, 2 Glastrichter,
chen 12½ Sgr. — 3 Bechergläser 9 Sgr. — ½ Buch schwedische
gewöhnliches Filtrirpapier 12½ Sgr. — 1 kleiner gläserner Heb
1 Spritzflasche 4½ Sgr. — 1 Tropfglas mit Stöpsel 6¾ Sgr. —
säge 7 Sgr. — 2 blecherne lackirte Flaschen mit Schraubenver
und Spiritus, beide 1 Rtl. — 1 Futteral von Eisenblech für die L
12 Sgr. — 1 Futteral von Eisenblech für die Röhren, Kölbchen un
20 Sgr. — 1 Futteral von Messing für Tiegel und Schälchen von Horn

Jeder Theil des obigen Verzeichnisses wird auch einzeln für den d
ten Preis geliefert

Auch werden gegen besondere Berechnung beigefügt respective ein
Thonschälchenformen von Buchsbaum,
Thonkugelformen von Buchsbaum.

9 Löthrohr-Reagentien nach *Berzelius.*

) in Kästchen mit 9 Knöpfen . . . . . 1 Rt.
) „ „ „ 9 Klappen . . . . . 3 „
) in Gläsern mit weiter Oeffnung und Glasstöpseln mit Kästchen . . 1½ „
) dieselben ohne Kästchen . . . . . 1 „

throhr-Reagentien nach *Rose.*

throhr-Reagentien nach *Rose.*

) in Gläsern das zu Cobaltoxydul mit langem Stöpsel und Kapsel, Eisendraht in Messingetui mit Kästchen . . . . . 2 Rt. 5 Sgr.
sgl. *f)* in Gläsern ohne Kästchen. . . . . 1 „ 5 „

throhr-Reagentien nach *Fresenius.*

hrohr-Reagentien nach *Fresenius.*

) in Gläsern das zu Cobaltoxydul mit langem Stöpsel und Kapsel mit Kästchen. . . . . 1 Rt. 25 Sgr.
sgl. *h)* in Gläsern ohne Kästchen . . . . . 1 Rt.

Reagentienkästen mit signirten leeren Gläsern.

t 30 Gläsern nach der Preussischen Pharmacopöa. . . . . 6 „
25 „ „ *Rose* . . . . . 5 Rt. 15 Sgr.
59 „ „ „ . . . . . 14 Rt.
75 „ „ *Duflos* . . . . . 16 „
70 „ zur qualitativen Analyse nach *Fresenius* . . . . . 15 Rt. 15 Sgr.
67 „ „ quantitativen „ „ „ . . . . . 15 „ 15 „
60 „ „ qualitativen und quantitativen zoachemischen Analyse nach *Gorup-Bessanez* . . . . . 15 Rt.
„ 47 „ nach *Plattner* . . . . . 8 „

Gläser, gefüllte und leere, welche sich in den oben erwähnten verschiedenen entienkästen befinden, sind erster Qualität; und bei solchen, zur Aufnahme Gegenständen, die rauhe Glasflächen angreifen, bestimmten, sind die Stöpsel der innere Theil des Halses, da wo beide aufeinander schliessen, rt.

sserdem werden auch Zusammenstellungen jeder Art, grössere und kleinere entienkästen, geliefert.

llen Reagentiengläser statt gedruckter, aufgeleimter, mit eingeschliffenen eingebrannten Signaturen versehen werden, so erhöht sich hiernach der eines Reagentienkastens für jedes einzelne dazu verwendete Glas wie folgt:
A. Für Gläser mit einfacher eingeschliffener Signatur pro Stück 2½ Sgr.
ür Gläser mit eingeschliffener Signatur und eingeschliffenem Schild- 3½ Sgr. *C.* Mit zierlichem mattgeschliffenen Schild und eingebrannter ft 4 Sgr. *D.* Für Gläser mit eingebranntem Schild und eingebrannter ft 5 Sgr.

Reagentienschrank, eleganter, mit Glasthüren und Schubfach, statt ntienkasten, wird 1½ Rt. theurer berechnet als Kästen mit demselben Inhalt.

Signaturen, gedruckte an Reagentiengläser, nach der 6. Ausgabe der preussi- Pharmacopäa, nach *Rose* und *Duflos,* zur quantitativen und qualitativen Ana- ach *Fresenius,* nach *Berzelius,* nach *Plattner,* nach *Gorup-Bessanez* u. s. w., atz 2½ bis 5 Sgr.

Die Reagentien allein.

alle andern chemischen und chemisch-pharmaceutischen Präparate, auch die nd seltenen, so wie sämmtliche Alcaloide, werden billig berechnet geliefert.
o besorge ich auf Verlangen Droguen in bester Qualität zu angemessenen billigen Preisen.

	Pfd.		Unze.		Drch.			Pfd.		Unze.		Drch.	
	Rt.	Sgr.	Rt.	Sgr.	Rt.	Sgr.		Rt.	Sgr.	Rt.	Sgr.	Rt.	Sgr.
tic. glaciale..	1	—	—	2½	—	—	Acid hydro-silicio fluor.	1	—	—	2½	—	—
cium fusum..	2	20	—	7½	—	—	„ hyperchloric. pur.	—	—	1	5	—	—
azot. v. pi-							„ jodicum cryst. ...	—	—	4	—	—	—
itr.	—	—	2	—	—	7½	„ laticum concentr.						
ricum	—	—	1	—			purum	—	—	1	15	—	—
rochlor. pur.	—	5	—	½	—	—	„ molibdaenicum...	—	—	—	10	—	—

	Pfd.		Unze.		Drch.	
	Pfe.	Sgr.	Pfe.	Sgr.	Pfe.	Sgr.
Acid nitricum concentr.						
purissimum	—	7	—	1	—	—
„ oxalicum puriss.	1	—	—	2½	—	—
„ phosphoric. puriss.	—	15	—	—	—	1½
„ picronitric. cryst.	—	—	2	—	—	7½
„ silic. pur. nat. ppt.	—	22½	—	2½	—	—
„ „ v. humida par. sic.	—	—	—	10	—	—
„ succinic. alb. pur.	—	—	—	25	—	—
„ sulph. puriss.	—	6	—	—	—	—
„ wolframicum	2	25	—	6	—	—
Aconitin	—	—	26	—	3	20
Aesculin	—	—	12	15	1	25
Aethal	—	—	1	10	—	—
Aether aceticus	—	18	—	2	—	—
„ sulphur.	—	16	—	1½	—	—
Alkohol absolut, 100 %	—	16	—	1½	—	—
Alumina pura	2	10	—	5	—	—
„ purissima	—	—	—	15	—	—
„ sulph. pur. cryst.	2	10	—	5	—	—
Ammoniac nat. phosph.	1	5	—	2½	—	—
„ natr. puriss.	2	—	—	6	—	—
Ammon. carbon. purum	—	14	—	1½	—	—
„ cupric. sulph. cryst.	1	25	—	4	—	—
„ hydrochlor puriss.	—	8	—	1	—	—
„ molibdaenic	—	—	1	—	—	5
„ oxalic. pur.	—	—	—	10	—	—
„ phosphoric. pur.	—	—	—	10	—	—
„ succin. cryst. pur.	—	—	1	—	—	4½
„ sulphuros cryst.	2	25	—	6	—	—
Amylum jodatum	—	—	—	2½	—	—
Anthrakokali simpl. et sulph.	—	—	—	2	—	—
Arbutin cryst.	—	—	—	—	1	15
Argent. aceticum cryst.	—	—	2	15	—	10
„ nitr. cryst et fusum	—	—	1	15	—	—
„ oxydatum	—	—	3	10	—	15
„ sulph.	—	—	2	20	—	10
Arsenic. bromat. et Arsenic jodat	—	—	2	—	—	—
Auro-natr. chloratum	—	—	13	—	1	20
„ chlorat. cryst. pur.	—	—	24	—	3	5
„ chloratum solut. (U. cont. 40 Gran)	—	—	3	—	—	12½
Baryta acetica puriss.	1	24	—	4	—	—
„ carbon. praec.	1	—	—	3	—	—
„ caust. pur. cryst.	1	5	—	3	—	—
„ nitrica puriss.	—	18	—	1½	—	—
Baryum chlorat. puriss.	—	12½	—	1½	—	—
„ fluorat	—	—	—	22½	—	—
Bromum chloratum	8	—	—	20	—	—
„ jodatum liquid.	8	—	—	20	—	—
Calcaria carbonic. pura	—	16	—	2	—	—
„ caustic. pur. (e marmora)	—	15	—	1½	—	—
„ sulph. pur. praec.	—	20	—	1½	—	—
Calcium chlorat. purum	—	8	—	—	—	—
„ „ „ sicc.	—	10	—	—	—	—
„ chloratum fusum	—	3	—	—	—	—

	Pfd.		Unze.	
	Pfe.	Sgr.	Pfe.	Sgr.
Chlorjod (flüssig)	—	—	—	25
Cromium oxydatum	—	—	—	5
Cobaltum acetum und carb. pur.	—	—	1	10
„ nitricum pur.	—	—	—	20
„ „ solut. Unc.	—	—	1	10
„ oxalicum pur.	—	—	1	10
„ oxydulat. pur.	—	—	1	22½
Collodium opt.	—	24	—	2
Cuprum acet. cryst. pur.	1	20	—	4
„ oxydat. pur.	1	25	—	4
„ oxydulatum pur.	4	—	—	9
„ sulphur. pur.	—	10	—	1
Ferro-Kali cyanat. flav. purum	1	10	—	3
„ „ „ purum	3	—	—	6
„ „ Natrium cyan flavum purum	4	—	—	10
Ferrum chlorat. pur.	—	12	—	1
„ cyanat. pur.	1	15	—	4
„ sulph. oxydulat. pur.	—	4	—	½
„ sulphurat.	—	5	—	½
Hydrargyrum puriss.	1	10	—	2½
Jodum	—	—	—	14
Kali bicarbonic. puriss.	—	25	—	2½
„ bichromic. puriss.	—	28	—	2½
„ bioxalic. puriss.	1	25	—	4
„ bisulphuric. puriss.	—	12½	—	—
„ bromicum	—	—	1	5
„ carbon. purum (e Tartaro)	1	5	—	2½
„ carbon. puriss.	1	10	—	3
„ chloricum purum	1	—	—	2½
„ chromic. flav. pur.	—	27½	—	2½
„ hydric. pur. (alkohol. dep.)	2	—	—	5
„ hydric. puriss. (e Bar. caust.)	10	15	—	25
„ hyperchloricum	—	—	—	7½
„ hypermang. cryst.	—	—	2	—
„ manganicum	—	—	—	3
„ nitric. puriss. cryst.	—	12½	—	1½
„ oxalicum (neutr.) purum	2	5	—	5½
„ silicic. bas. solut.	—	10	—	1
„ stibic. pur. (pro analys.)	3	—	—	10
„ sulphurosum pur.	—	—	—	10
Kalium cyanat. puriss.	—	—	—	20
„ fluoratum	—	—	—	25
„ rhodanat. cryst. pur.	—	—	—	15
„ silico-fluoratum	—	—	—	15
Liquor ammonii caust. pur.	—	4	—	—
„ ammonii hydrosulph.	—	10	—	1
„ ferri sesquichlorat.	—	15	—	1½
„ hydr. nitric. oxydul.	—	16	—	1½

	Pfd.		Unze.		Drch.	
	Rtl.	Sgr.	Rtl.	Sgr.	Rtl.	Sgr.
or hydric. nitric.						
oxydatum	—	25	—	2	—	—
Kali hydrici	—	8	—	1	—	—
Natr. hydrici	—	8	—	1	—	—
esia nitrica	2	—	—	5	—	—
an oxydat. pur.	—	—	—	7½	—	—
oxydat. nativ	—	2	—	—	—	—
sulphur. cryst. pur.	1	20	—	4	—	—
ötin	—	—	3	10	—	—
um bromatum	8	—	—	16	—	—
fluoratum	12	—	—	27½	—	—
jodat. puriss. sicc.	14	15	1	—	—	—
jodat. puriss. cryst.	11	—	—	22½	—	—
silico fluorat.	7	15	—	15	—	—
um bicarbonicum puriss.	—	15	—	—	—	—
boracicum fusum	2	—	—	5	—	—
carb. puriss.	—	8	—	1	—	—
chloricum cryst.	6	—	—	12	—	—
formicic. pur. sicc.	12	—	—	26½	—	—
hyposulphuricum	—	—	1	—	—	—
hyposulphurosum	—	8	—	—	—	—
hydr. c. calce (Natronkalk)	—	24	—	2	—	—
hydricum puriss.	—	—	—	22½	—	—
jodicum	1	15	—	4	—	—
molybdaen. pur. cryst.	—	—	—	25	—	—
nitricum puriss.	—	15	—	1½	—	—
oxalicum	1	10	—	4½	—	—
phosphoric. puriss.	—	15	—	1½	—	—
pyrophosph. cryst.	3	—	—	6	—	—

	Pfd.		Unze.		Drch.	
	Rtl.	Sgr.	Rtl.	Sgr.	Rtl.	Sgr.
Natrum sulphur. cryst.	—	20	—	2	—	—
Niccolum metallic. pur.	5	—	—	12½	—	—
„ nitric. sulphur. pur.	—	—	—	25	—	—
„ oxalic. carbon. pur.	—	—	1	10	—	—
„ oxydat. pur.	—	—	1	10	—	—
Nitroprusid natrium	—	—	2	15	—	—
Palladio-natr. chloric. sicc.	—	—	30	—	4	—
„ chlorat. solut.	—	—	6	—	1	—
„ nitric. solut.	—	—	7	—	1	10
Platino-Natrium chlor. siccum	—	—	8	—	1	—
„ ammon. mur.	—	—	7	10	1	5
„ chlorat. solut.	—	—	1	—	—	—
„ chlorat. sicc.	—	—	8	—	1	—
Plumbum acet. pur.	—	10	—	1	—	—
„ cärbon. neutr. pur.	—	17½	—	1½	—	—
„ chrom. fus. pulv. puriss. analys.	1	20	—	4	—	—
„ metallicum purum	—	15	—	1½	—	—
„ nitric. puriss.	—	24	—	2	—	—
„ oxydatum purum	—	15	—	1½	—	—
„ sulphuricum pur.	—	8	—	1	—	—
Stannum bichloratum	—	—	—	15	—	—
„ bisulphuratum	—	—	—	8	—	—
„ chloratum purum	1	15	—	4	—	—
Stibio-Kali tartaricum puriss.	1	10	—	3½	—	—
Zincum aceticum	1	—	—	3	—	—
„ metallic. (arsenfrei) in bacill.	—	12	—	1½	—	—
„ sulph. puriss.	—	7½	—	¾	—	—

6 B

Reine Metalle.

Aluminium Gr. 3½ Sgr. — Argentum 1/2 Unze 2⅔ Thlr. — Arsenicum 1/2 Unze ½ Sgr. — Aurum 1 Drachme 8¼ Thlr. — Baryum — Beryllium (Glycinium) — Bismuthum ℔ 2½ Thlr. — Borium Gr. 11 Sgr. — Cadmium 1/2 Unze 11 Sgr. — Chromium — Cobalt Gr. 3½ Sgr. — Cuprum 1/2 Unze 2¼ Sgr. — Hydrargyrum ℔ 1½ Thlr. — Iridum 1 Drch. 5½ Thlr. — Lanthanium — Magnium (Magnesium) Gr. 5½ Sgr. — Manganum 1/2 Unze 3¼ Thlr. — Molybdaenum 1/2 Unze 3¼ Thlr. — Natrium 1/2 Unze ⅔ Thlr. — Nicolum 1/2 Unze 11 Sgr. — Palladium 1 Drachme 5¼ Thlr. — Platina 1/2 Unze 10½ Thlr. — Plumbum ℔ 1 Thlr. — Potassium (Kalium) 1/2 Unze 3⅓ Thlr. — Rhodium Gr. 3½ Sgr. — Selenium 1 Drachme 2⅔ Thlr. — Silicium Gr. 11 Sgr. — Sodium (Natrium) 1/2 Unze 2⅔ Thlr. — Stanuum 1/2 Unze 1⅔ Sgr. — Stibium ℔ 1/15 Thlr. — Strontium 1/2 Unze 15½ Sgr. — Tantalum (Columbium) Gr. 6 Sgr. — Tellurium 1 Drachme 2 1/10 Thlr. — Titanium Gr. 6 Sgr. — Uranium Gran 3 Sgr. — Wolframium (Tungstenium) 1/2 Unze 1 1/15 Thlr. — Yttrium — Zincum 1/2 Unze 1¾ Sgr. — Zirconium.

6 C

Diversa.

Alcaloidensammlungen in sehr eleganten Etuis:
zu 24 36 48 60 der seltnern Alcaloide
6 9 14 18 Thaler, vide 636—638.

Berliner Oel, in Gläsern von circa 3½ Quentchen Inhalt, mit Blase überbunden, aufgeklebten Wappen und vollständiger üblicher Gebrauchsanweisung, das Gros (144 Stück) . . . . . 4 Thlr. 20 Sgr.

Fontana carbonica, Str. hydrochlorata, Str. sicc. nitrica sicc.

Wasserglas, à ℔ 3½ Sgr., im ℔ billiger.

Ausserdem werden alle pharmaceutisch-chemischen Präparate na
Pharm. Boruss. älterer und neuester Ausgabe, sämmtliche Alcoloide, se
Metalle und chemische Präparate, auch die von rein wissenschaf
Interesse, und alle oben nicht ausdrücklich genannten Reagentien gelie

1817 Chemische Präparate für Daguerreotypie u. Photogra
(Apparate für Daguerreotopie No. 359.)

	Pfund.		Unze.	
	Th.	Sgr	Th.	Sgr
Aether, absoluter	—	16	—	—
Alkohol, absoluter	—	16	—	—
Alaun, gebrannter	—	8	—	—
Austerschalen, geschlemmt	—	15	—	—
Benzin aus Benzoesäure	—	—	2	15
Brom	6	—	—	15
Brom-Ammon	8	—	—	20
„ Chlorkalk	3	20	—	10
„ Jod	8	—	—	20
„ Kalium	6	—	—	15
„ Kalk	3	20	—	10
Chlorbarium	—	14	—	1½
Chlor.-Brom	8	—	—	20
Chlorjod	—	—	—	22
Chlorkalium	—	16	—	2
Chlorwasser	—	5	—	½
Collodium opt.	—	24	—	2
Collodium-Wolle	—	20	—	—
Cyankalium	1	7½	—	3
Cyansilber, Drchm. 15 Sgr.	—	—	3	—
Destill. Wasser, Quart 1 „	—	—	—	—
Doppelt-kohlensaures Kali	—	18	—	2
Eisessig	1	—	—	2½
Essigsaurer Kalk	—	—	—	8
Filtrirpapier à Buch 4 und 10 Sgr.	—	—	—	—

	Pfund.	
	Th.	Sgr.
Fluor Ammon	—	—
Fluor Kalium	12	—
Gallussäure	6	—
Gelatine 20 Sgr. bis	1	—
Goldsalz, Drchm. 1½ Thlr.	—	—
Gummi arabicum, pulveris.	—	22
Hausenblase	5	—
Jodum	—	—
Jod Ammon	—	—
„ Kadmium	—	—
„ Kalium	—	—
„ Zink	10	—
„ Silber, Drch. 15 Sgr.	—	—
Lackmuspapier, Bog. 2 Sgr.	—	—
Pyrogallussäure	30	—
Pariser-Roth	2	10
Quecksilber, rein	1	5
Salmiak, rein	—	8
Salpeter	—	8
Salpetersaures Silber	23	—
Unterschwefl. saur. Natron	8	—
Terpentinöl, rectif.	12	—
Positiv.Papier, Ries 13Thlr.	—	—
„ „ Buch 20Sgr.	—	—
Trippel, geschlemmt	1	10

IV. Mineralogische Gegenstände.

I. Sammlungen von Mineralien,

systematisch geordnet, aus frischen und instructiven Exemplaren bestehend, m
führlichen Verzeichnissen, für den Privatgebrauch und den Unterricht auf
besonders berechnet.

1918 ***A. Sammlungen in Stücken von 4 Quadratzoll Grösse:***
a) 300 Mineralien 3
b) 450 Mineralien mit 50 Gebirgsarten 5
ordinäre Pappkästchen dazu . . . . . das Hundert

1919 ***B. Sammlungen in Stücken von 6 Quadratzoll Grösse:***
a) 500 Mineralien und 100 Gebirgsarten 8
b) 650 Mineralien und 150 Gebirgsarten 12
ordinäre Pappkästchen dazu . . . . . das Hundert

1920 ***C. Sammlungen in Stücken von 9 □ Zoll Grösse:***
a) 500 Mineralien und 100 Gebirgsarten 10
b) 650 Mineralien und 150 Gebirgsarten mit charakteristischen Versteinerungen 14
ordinäre Pappkästchen dazu . . . . . das Hundert

Sammlungen zusammengestellt nach irgend einem verlangten System:

ecies.	□ Zoll.	Thlr.	□ Zoll.	Thlr.	□ Zoll in saubern Kasten.	Thlr.	□ Zoll ohne Kasten.	Thlr.
50	4	7½	9	7½	1	4	1	3
100	4	10½	9	15	1	8	1	6
150	4	18	9	27	1	12		10
200	4	24	9	36	1	16		14
300	4	38	9	60				
400	4	54	9	90				
500	4	78	9	130				
1000	4	200	9	310				
2000	4	480	9					

r angefertigte feine Pappkästchen dazu, nach Grösse das Hundert 1½ bis 1⅔ Thlr.

E. Kleine systematisch geordnete Mineralien-Sammlung, 108 Exemplare in guten ndstücken enthaltend, aus dem Gebiete der Geognosie, Oryctognosie und der Me- verbindungen, in zierlichen Pappkästchen, die in einem eleganten grösseren Papp- ten stehen, für Gymnasiasten, Realschüler u. s. w. . . . . . à 5 Thlr.
a) 39 Plutonische Gebirgsarten, b) 33 Neptunische Gebirgsarten, c) 35 Vulkani- e Gebilde.

F. Harzer Mineralien, sehr instructiv und circa 4 □ Zoll gross, bestehend in 100 emplaren, in einem Pappkasten mit 3 Einsetzkasten, in welchen 100 Pappkästchen Aufnahme der Exemplare à 13⅓ Thlr., ohne Pappkasten in einem rohen Holzkasten packt 12 Thlr.

G. 1. Pharmaceutische Mineralien-Sammlungen. . . . . . 100 Exemplare 8 Thlr.
nerkung. Da die Zahl der officinellen Mineralien nach den älteren Handbüchern sehr gross, ch den neueren aber sehr gering ist, so sind die wichtigeren ausgesucht und diesen mehrere dere, dem Chemiker besonders interessante, hinzugefügt worden.

Eintheilung.

Erste Klasse. Metalloïde.

efel.
, als Selenblei und Selenkupfer.
r, als Blättertellur.
iik, als Auripigment und Realgar.
ion, als Antimonglanz und Rothspiess- nzerz.
, als Flussspath und Flussstein.
nstoff, als Braunkohle, Schwarzkohle, aphit, Asphalt und Bernstein.

Bor, als Sassolsin.
Kiesel, als Quarz, Chalcedon, Amethyst, Opal und Tripel, so wie die Silicate: Zirkon, Talk, Speckstein, Rhodonit, Asbest, Gadolinit, Pyrop, Beryll, Triphan, Bimstein, Glimmer, Lithionglimmer, Steinmark, Meerschaum, Cererit, Serpentin, Topas, Lazurstein.

Zweite Klasse. Metalle.

A. Leichte Metalle.

a) Alkalimetalle.

um, als Tinkal und Steinsalz.
am, als Triphan und Lithionglimmer.
im, als Barytstein, Schwerspath und therit.

Strontium, als Strontianit und Cölestin.
Calcium, als Flussspath, Flussstein, Alabaster, Gypsspath, Fasergyps, Kalkspath, Doppelspath, Marmor, Faserkalk.

b) Erdmetalle.

esium, als Magnesit.
im, als Cererit.
im, als Gadolinit.
llium, als Beryll.

Alumium, als Aluminit, Schmirgel, Alaunstein.
Zirkonium, als Zirkon.

B. Schwere Metalle.

a) Unedle.

Titan, als Rutil.
Tantal, als Tantalit.
Wolfram, als Scheelit und Wolfram.
Molybdän, als Molybdänglanz.
Chrom, als Chromeisenstein.
Uran, als Uranpecherz.
Mangan, als Pyrolusit, Hausmannit, Manganit, Manganspath.
Wismuth.
Zink, als Gallmei und Zinkblende.
Zinn, als Zinnstein, Selenblei, Weissbleierz.
Blei, als Blättertellur, Bleiglanz.
Eisen, als Magneteisenstein, Eisen
Blutstein, Röthel, Brauneisenst
Schwefelkies, Spatheisenstein, Cl
eisenstein.
Kobalt, als Speiskobalt, Erdkobalt
baltblüthe.
Nickel, als Nickelglanz und Kupfer
Kupfer, als Kupferkies, Kupferlasur
lachit, Rothkupfererz und Selenk

b) Edle.

Quecksilber und Zinnober.
Silber und Rothgiltigerz.
Gold.
Platin.

G. II. Pharmaceutische Mineraliensammlungen anderer Zusammenstellungen.

1925 a) 112 Stufen von grösstentheils 1 □Zoll Grösse in elegantem Schränkchen
1926 b) Die Exemplare grösstentheils 3 bis 4 □Zoll gross mit seltnern Stufe
150 Stück incl. elegantem Schrank . . . . . .

H. Oryctognostische und geognostische Cabinete von 132 Stufen.

Es enthält die oryctognostische Abtheilung derselben 29 einfach gemischte
silien, welche die Hauptgemengtheile der Gebirgsarten ausmachen, die geog
sche Abtheilung 103 Gebirgsarten von allen Formationen nach der relativen A
folge. Diese Cabinete werden auf Verlangen auch aus nur deutschen Gebirg
zusammengestellt.

1927 a) Das Stufenformat ca. 3½″ lang, 2¾″ breit und 1 bis 1½″ dick . . . 1
Ein eleganter polirter Schrank dazu mit ca. 5 Schubfächern. . . . . .
1928 b) Das Stufenformat ca. 1¾″ lang, 1¼″ breit und ¾″ dick 1
Ein eleganter polirter Schrank dazu mit ca. 4 Schubfächern. . . . . .
1929 Ein oryctognostisches Cabinet von 29 Stufen
ca. 3½″ lang, 2¾″ breit und 1 bis 1½″ dick . . . . . .
„ 1¾″ „ 1¼″ „ „ ¾″ dick . . . . . .
1930 d) Ein geognostisches Cabinet von 103 Stufen
ca. 3½″ lang, 2¼″ breit und 1 bis 1½″ dick 1
„ 1¼″ „ 1¼″ „ „ ¾″ dick . . . . . .
1931 Elegante Einlagekästchen von Pappe dazu, das Hundert:
zum grössern Format
„ kleinern „
1932 *I. Sammlung der für den Hüttenmann wichtigsten Mineralien, besonders M*
100 Stück 1½ bis 2 □Zoll gross . . . . . .
1933 *K. Sammlungen in ganz kleinem Format zu Löthrohrversuchen,* 156 Stück in
Kästchen. . . . . .
1934 *L. Sammlungen für Volksschulen,* bestehend aus den am häufigsten vorkom
den oder für den technischen und ökonomischen Gebrauch wichtigsten Miner
als Quarz, Feldspath, Kalkspath, Kalkstein verschiedener Art, Sandstein,
Eisenerze, Bleiglanz, Schwefelkies, Kupferkies, Galmei, Spiessglanz, Braun
Granit, Syenit, Porphyr, Grünstein, Basalt, Braunkohle, Steinkohle etc., 50 bi
Stück nach Zahl und Grösse das Exemplar. . . . . 4 —
1935 *M. Sammlungen für Baubeamte,* enthaltend die zum Bauen angewandten
rialien, 50 bis 100 Stück . . . . . 4 —
1936 *N. Sammlungen für Landwirthe* (nach Sprengel's Bodenkunde geordnet)
bis 100 Stück . . . . . 4 —
1937 *O. Eine Suite der Muschelkalkformation.* 20 Stück . . . . . 1½ —
1938 *P. Eine Suite der Keuperformation.* 20 bis 25 Stück . . . . . 1 —

II. Petrefactensammlungen.

Dieselben werden nach Massgabe des Wunsches der Herren Besteller nach der Rei
folge der einzelnen Schichten, in denen die Petrefacten sich finden, oder nach i
einem zoologischen oder Pflanzensystem geordnet.

1939 *A. Sammlung von Petrefacten aller Formationen mit besonderer Berücksich
derjenigen, welche die einzelnen Schichten charakterisiren. (Leitmuscheln.)*

50 Spezies	Rt. 7½	400 Spezies	Rt. 96
100 „	„ 15	500 „	„ 124
150 „	„ 27	1000 „	„ 270
200 „	„ 39	2000 „	„ 650
300 „	„ 66		

B. Sammlung von Petrüfacten des Kohlengebirges (Bronns Lethäa) oder des Zech gins, der Kohlen- und Grauwackengruppe.

50 Spezies	Rt. 10½	300 Spezies	Rt. 105
100 „	„ 24	400 „	„ 165
200 „	„ 60	500 „	„ 225

C. Sammlungen von Petrüfacten des Salzgebirges (Bronns Lethäa) oder des Ken ps, des Muschelkalks und des bunten Sandsteins.

50 Spezies	Rt. 10½	200 Spezies	Rt. 52
100 „	„ 22	300 „	„ 90

D. Sammlungen von Petrüfacten des Oolithengebirges (Bronns Lethäa) oder d beren, mittleren und unteren Juras und des Lias.

50 Spezies	Rt. 10½	300 Spezies	Rt. 84
100 „	„ 22	400 „	„ 112
200 „	„ 48	500 „	„ 157

E. Sammlung von Petrüfacten des Kreidegebirges (Bronns Lethäa) oder der Krei n Planers, des Grünsandes und des Wealdclay.

50 Spezies	Rt. 10½	200 Spezies	Rt. 45
100 „	„ 21	300 „	„ 75

F. Sammlungen von Petrüfacten des Molassengebirges (Bronns Lethäa) oder d luvial und Tertiaer-Gebirge.

50 Spezies	Rt. 10½	300 Spezies	Rt. 80
100 „	„ 21	400 „	„ 108
200 „	„ 48	500 „	„ 150

Petrüfacten des lithographischen Kalkschiefers in Bayern, in einzelnen Exemplaren, so wie in ganzen Suiten.

G. Vollständige Suiten von 100 etiquettirten Stücken mit Repräsentanten beina er Klassen des Thierreichs und der Flora, soweit solche mehrfach im lithographisch Schiefer vorkommen, sämmtlich gut erhalten und aus vollkommenen elegant zugeric enen Exemplaren bestehend . . . . . zu 30—60 *S*

H. Dieselben Suiten in minder grossen jedoch ebenfalls schönen Exemplaren, sämm n etiquettirt . . . . . zu 20—29 *S*

I. Kleinere Suiten von 60 etiquettirten Exemplaren . . . . . zu 10—19 *S*

K. Die nämlichen Suiten, jedoch zum Theil kleinere und minder schön zugerichte Stücke . . . . . von 6—9 *S*

L. Die sehr häufig vorkommenden Petrüfacten, wie z. B. Comatula, Ammonit Nautilus, Leptolepis, Glyphea, Dentrites, Arachnidae, Lumbricariae, Coprolithen e à Stück 3—5 *S*

Von höchst selten vorkommenden Fossilien, wie z. B. Pterotactylus, echinus, acalepha, k nen auf Verlangen naturgetreue nach den Originalien gefertigte Gypsabdrücke (facsimile) billi geliefert werden.

M. Eine Suite der am häufigsten vorkommenden Versteinerungen des Thürin Muschelkalkes . . . . . 12 Stück 3 *S*

III. Isolirte Krystalle von Mineralien auf hölzernen St ven und in saubern Pappkasten, mit genauer Beschreibun

50 verschiedene	Formen	Rt.	12
100 „	„	„	30
200 „	„	„	70

IV. Einzelne Mineralien und Schaustufen, mit Inbegr auch der wichtigsten Thüringischen.

Sammlungen von 183 Stück, 4″ lang, 3″ br. 36 Rt., 3½″ lang, 2½″ br. 25 In dem über Mineralien besonders geführten Preiscourante sind die einzeln Mineralien dieser Sammlung unter Preisangabe namentlich aufgeführt.

V. Instrumente und Geräthschaften.

Ein Mahagonikasten, enthaltend alle Geräthschaften und Instrumente, Reagent und sonstigen Zubehör nach *Plattner*, siehe dessen Probirkunst mit dem Löt ohre Nr. 1896 I u. II., pag. 97 u. 98 85

1954 Mineralogische Etui mit 9 Gläsern mit Löthreagentien, 1 Löthrohrlampe, 1 [illegible] singkästchen mit Erlenkohle, 1 Achatmörserchen, 2 Abdampfschälchen, 1 Stativ [illegible] Halten von Abdampfschalen etc. und 1 Löthrohr mit gebohrter Platinspitze 9½ [illegible]

1955 — Ausserdem werden vollständige Bestecke der Art nach *Sefström* für 40 [illegible] nach *Berzelius* für 25 Thlr., wie auch kleinere für 5, 8, 12, 15 und 20 Thlr. zusammengestellt und geliefert.

1956 Achatmörser mit Pistille . . . . . 1½ [illegible]

1957 Ambose von englischem Stahl: *a)* runde in Messingfassung, mit Vertiefung [illegible] Zerkleinen der Mineralien à 20 Sgr., *b)* viereckige, ohne Messingfassung à 15 [illegible]

1958 Compasse in Messingdosen 2 Thlr. Conus von verzinntem Eisenblech 10 [illegible]

1959 Feilen, englische, mit Heft, rund, flach oder kantig . . . . . a 5 [illegible]

1960 Gewichte, ein Satz v. 2 Decagrammen bis 1 Milligramme v. Messing in Etui 2 [illegible]

1961 Hämmer vom härtesten englischen Stahl, polirt und mit Stiel: *a)* rund und [illegible] der andern Seite scharf à 20 Sgr., *b)* vierkantig und auf der andern Seite [illegible] à 20 Sgr., *c)* auf beiden Seiten scharf 1 Thlr.

1962 Härtenscale, mineralogische nach *Moos*: *a)* mit einem Diamant und 9 [illegible] Mineral. 5½ Thlr., *b)* ohne Diam., m. Feile in ein. Etui 1½ Thlr., *c)* ohne Etui 1½ [illegible]

Löthrohr-Reagentien siehe No. 1080—83, 1896—1904 1953.

Krystallisationsmodelle, sauber aus Holz gearbeitet, in Pappkästchen m. Cu[illegible]

1963 *a)* Vollständige Sammlung 100 Stück nach *Hausmann* . . . . . 12½ [illegible]

1964 *b)* „ „ 100 „ „ *Leonhardt* . . . . . 14 [illegible]

1965 *c)* „ „ 128 „ „ *Rose* . . . . . 16 [illegible]

1966 *d)* Kleinere „ 108 „ „ *Rose* . . . . . 14 [illegible]

1967 *e)* Kleinste „ 68 „ „ *Rose* . . . . . 5½ [illegible]

1968 Löffelchen von Eisen mit Heft . . . . . 10 [illegible]

1969 Löthrohre von Messing mit gebohrter Platinspitze n. *Berzelius* 1 Thlr. 17½ [illegible]

1970 „ „ „ „ „ „ „ *Plattner* 1 „ 20 [illegible]

1971 Löthrohrlampen auf messingenem Stativ . . . . . 1 „ 1[illegible] [illegible]

1972 Loupen in Hornfassung 16⅔ Sgr., doppelte . . . . . — „ [illegible] [illegible]

1973 Magnetnadeln in Etui 20 Sgr., desgl. auf Achat spielend, in Etui [illegible]

1974 Meisel, geognostische, vom härtesten Stahl. . . . . 1[illegible] [illegible]

1975 Messer, mit Kohlensäge . . . . . [illegible]

1976 Nagelzangen von englischem Stahl . . . . . à 15 Sgr. u. [illegible]

1977 Pincetten v. Argentan, Messing oder Stahl mit Platinspitze à [illegible]

1978 Platinblech dünnes à Lth. 6¼ Thlr., Platindraht dünner . . à Lth. 6[illegible] [illegible]

1979 Platinlöffel à 1 bis 2 Thlr., Platintiegel mit Deckel . . . . . [illegible]

1980 Präparatengläser, starke, in Form der Reagircylinder, zur Aufbewah[illegible] seltener pulverförmiger Mineralien, kleiner Krystalle etc., mit passenden gut sch[illegible] senden Korken,

circa lang	6	4½	3	2½″
à Dutzend	12½	10½	8½	6¼ Sgr.

1981 Reagircylinder, kleine, das Dutzend . . . . . 3⅓ u. 5 [illegible]

1982 Schieberpincetten nach *Hany* . . . . . à 20 [illegible]

1983 Spritzflaschen nach *Fresenius* . . . . . à 6½ [illegible]

1984 Thermometer mit Messingkapsel . . . . . à 1 [illegible]

1985 Wagen mit extrafeinen 4″ langen Messingbalken und Hornschalen . à 1[illegible] [illegible]

1986 Weingeistlampen m. aufgeschliffener Kapsel u. messing. Dochthalter à 1[illegible] [illegible]

V. Botanische Gegenstände.

1987 A. Cryptogamen, oder Sammlung von Pilzen, Flechten, Alg[illegible] Moosen und Farrenkräutern, von Prof. Dr. *Bescherer*, aus zwei Fasc[illegible] jedes mit 100 Stück, bestehend, die Exemplare sauber auf Papier gelegt und [illegible] einer Mappe befindlich, à Fascikel. . . . . 1½ [illegible]

1987 B. Schwammkunde von Dr. *Buchner*, Professor am Gymnasium und Ar[illegible] Lehrer an der Bürgerschule zu Hildburghausen, mit nach der Natur entworfe[illegible] colorirten Modellen:

I. Gruppe v. 10 d. essbarsten Schwämme m. 20 Modellen nebst Beschreibung 3 [illegible]

II. Gruppe von den giftigsten Schwämmen mit 12. Nachbildungen. . . . 2 [illegible]

Die III. Gruppe zum Abschluss des Ganzen wird in der Kürze noch zur Ausg[illegible] bereit und kostet . . . . . 3 [illegible]

Das Werk ist von vielen hohen Staatsregierungen, z. B. Preussen, Baiern, Hannover, [illegible] hessen, Baden, S. Weimar, S. Meiningen, S. Coburg, den betreffenden Lehrern und Schulanst[illegible]

len, von Alex. v. Humbold, Schleiden, Lenz, als unterrichtend, warnend, belehrend, und hbildungen (Modelle) als sehr brauchbar, naturgetreu und vollkommen befriedigend anerworden. Gleiche Beurtheilung findet sich in der Zeitschrift „Natur", worin gesagt wird, chts Aehnliches und Schöneres gesehen worden, so wie die der Botanischen Zeitung von chlechtendal, den pädagogischen Blättern von Kern, und den Rheinischen Blättern von weg.

anische Bestecke in einem saubern Etui, enthaltend: 1 Messer, 1 Scheere, che Lupe, 1 Platinnadel in Heft und 1 Doppelpincette . . . . . 2⅔ Thlr.
mit doppelter statt einfacher Lupe . . . . . 3 „
mit 1 einfachen Lupe von Bergkrystall, 1 doppelten Lupe, 1 englischen scheere, 2 Pincetten, 1 Messer, 1 Scheere, 1 Platinnadel in Heft . . 8 Thlr.
nach *Corda*, in Brieftaschenformat, enthaltend: 1 Doppellanzette, 1 Zange ieber, 1 Hauysche Doppelpincette, 1 Stahlnadel und 1 Platinnadel, beide in Pinsel, 1 Lupe, 1 Scheere . . . . . 4 Thlr.
anische Scheeren (Blumenscheeren), englische von Argentan, um , ohne sie mit den Händen zu berühren, abschneiden und untersuchen zu , 1½ Thlr., — von Stahl. . . . . 1 Thlr.
anisir-Büchsen von starkem Blech, lackirt, mit 1 Abtheilung zu Cryptoetc. u. Tragriemen 2 Thlr., kleine mit Tragriemen u. ohne Abtheilung 1½ Thlr.
anisirspatel (Pflanzenstecher) von polirtem Eisen, mit Handgriff, um i und Wurzeln aus der Erde zu heben . . . . . 15 Sgr.
anisirstöcke, elegante, aus zähem Holz gearbeitet, mit eingeschobenem iern Stabe (zum Herausziehen, um dann doppelt soweit damit zu reichen), und sichelförmigem Messer, Alles zum Anschrauben. Zum Ausstechen und eiden von Sumpf- und Wasserpflanzen, und Abschneiden hoch und entfernt er Blüthen etc. . . . . 3 Thlr.

1996 VI. Champagner-Apparate von Glas.

(Soda- und Selterswasser-Apparat)

zur Bereitung moussirender Getränke, künstlichen Champagners, moussirenden Punsches, Groges, Maiweins, Limonade gazeuse, Soda-, Selters- und einfach kohlensauren Wassers, so wie aller andern Mineralwasser mit vorwaltender Kohlensäure.

Zierlich mit **Rohrgeflecht**

in 3 verschied. Grössen und zwar	1½	3	6	Weinflaschen Inh.
von *weissem* Glase . . . . . à	4	5	7½	Thlr.
von *rothem* Glase oder *weiss* mit *bunten Rändern*. . . . . à	4½	4½	8	„
von *blauem* Glase, sehr elegant à	4⅔	5⅔	8½	„
Dieselben mit **Silberdraht** überflochten, à Stück mehr. .	1	1½	2	„
Füllungen zur Kohlensäureentwickelung à 12 Stück	25	37½	70	Sgr.
Pulver zu Selters- oder *Sodawasser* à 12 Stück	10	15	22½	„
Ein Zinntrichter			2½	„
Ein Schraubenschlüssel			2½	„
Kiste pro 1 Apparat			7½—10	„

Register,

die Nummer angebend, unter welcher der bemerkte Artikel Courant aufgeführt ist.

No.

Abdampfgefässe, grosse v. Porzellan 1
Abdampfkessel, „ „ „ 2
Abdampfkölbchen, „ „ „ 3
Abdampfschälchen von Porzellan, verschiedene . . . . . No. 4 A—H. 5
Abdampfschalen von Porzellan 6 A—F. 7
„ „ Blei . . . . . 8—9
„ „ Eisen . . . . 10—11
„ „ Glas . . . . . 12—14
„ „ Platina 15
„ „ Silber 16
„ „ Steinmasse . . . 1683
„ „ Thonmasse . . . 1683
Abgiesser von Messing 17
Abklärgefäss von Porzellan 18
Absorbtionsapparat für Gase 98
Abtropfschalen v. Porzellan 625, 685, 686
Acetometer . . . . . 19—20
Achatmörser 21
Achromatische Lupen 1124
Achromatische Prismen 349
Actinometer 22
Aderlassgefässe 1180
Adhäsionsplatten 24
Aetherbereitungsapparate . . . . 43—46
Aetherextractionsapparate 47
Aetherlampe 1039
Aetherprobirgläser 785
Aetherrectificationsapparat . . . . 48—49
Aeolipila 25
Aerostaten . . . . . 480—481
Aetzammoniakbereitungsapparat . 50—51
Aequivalententafeln 26
Agitakel 27
Aiche von Porzellan 28
Akustische Apparate . . . . . 133—141
Alkalimeter diverse 29
Alkalimetrische Apparate 70
Alkaloiden-Etui . . . 637 A — 638, 1916 C
Alkoholometer . . . . . 30 — 39, 1823 B
Allongen 40
Ambose, mineralische 1957
Ammoniometer 457
Ammoniakapparat . . . . . 50—51
Analysenwagen . . . 1741 — 1746, 1896 II
Analytische Apparate 1873
Analysen-, Maass- 1894
Anamorphosen 41
Anatomischer Heber 42
Antimonwismuthkette . . . . . 302—305
Aneroidbarometer 486
Aplanatische Lupen 1117
Apparate zu Aetherbereitung . . 41—46
„ „ Aetherextraction 47

Apparate zu Aetherrectification
„ „ Aetzammoniakberei
„ „ Akustische . . .
„ „ Alkalimetrische .
„ „ Atmosphärendruck
„ für Ausflussgeschwindigk 10
„ zum Aussüssen . . . .
„ für Ausdehnung . . . .
„ zum Austrocknen v. Sul
„ zu Benzoesäurebereitun
„ „ Blausäurebereitung .
„ „ Bestimm. des Kohlens
„ „ „ des Kohlenstoffs
„ „ „ „ specif. Gew. d
„ „ „ „ Stickstoffs . .
„ „ Entwick. des Stickst
„ „ Brennen von Leucht
„ „ Bierproben . . . .
„ „ Bittermandelwasser
„ „ Dem. d. Boyle'schen (
„ „ Brechungsbest. flüss.
„ für Brechungsvermögen
„ „ Capillarität . . . .
„ Chlorimetrische. . . .
„ für Chlorentwickelung
„ zu Chlorgasräucherung
„ „ Chlorkalkbereitung.
„ „ Dampfspannung. .
„ für Dampfwirkung . .
„ zu Dekokt und Infusio
„ „ Deplaciren . . . .
„ „ Destilliren . . . 1
„ „ Dichtigkeitsbestimm

„ diamagnetische . . . .
„ für Druck-Seiten und B
Aufdruck u. s. w. d
111
„ zu Eisbereitung . . .
„ electrische . . . . .
„ electromagnetische . 2
„ für Elementaranalyse .
„ „ Induction . . . . .
„ z. Entwick. v. Sauerstoff
„ Erdmagnetismus . . .
„ zu Erkaltungsversuchen
„ „ Essigsäurebereitung
„ zum Extrahiren . . 12
„ zu Fallversuchen . 10

„ zum Filtriren . . . . .
„ zu Flüssigkeitsversuche
1
„ „ Flusssäurebereitung

	No.
Apparate, galvanische	221—276
„ galvanoplastische	232
„ zu Gasabsorbtion	98
„ „ Gasanalysen	53
„ „ Gascompression	403
„ „ Gasentwick. 75—79, 81—84,	727
„ (Inductions-) 277—286, 289—298	
„ für Kohlensäureabsorbtion	55—56
„ „ Kohlensäuregeh ltsbestimm.	66
„ „ Kohlensäureverdichtung	384
„ zu Kohlenspitzenhalten	248
„ zum Kühlen	126
„ für Kreispolarisationsebene	321
„ „ latente Wärme	374—388
„ (Licht-)	316—358
„ zum Leuchtgasbrennen	1823 A
„ für Luftwiderstand	106
„ „ Magnesia usta	1823 D
„ „ Magnetismus	121
„ zu Maassanalysen	1894
„ Marshe	127
„ zur Mess. d. Erdmagnetismus	101
„ für Metalldrahtglüh., galv. 243,	246
„ zu Metalloxydezersetzung	94
„ „ Metallsaitenelasticität	108
„ „ Mineralsäureumfüllung	92
„ „ moussirenden Flüssigkeiten	1996
„ „ organischer Analyse	85, 86
„ „ Leuchtgas	1823 A—k
„ Photographische	359
„ „ Regenbogensgestaltung	316
„ für Ringsysteme d. Crystalle	320
„ Respirations-	360—373
„ zu Salzlösungszersetzungen	247
„ für Sammelbilder	319
„ „ Santoninzeltchen	1825 E
„ zu Schallversuchen	133—141
„ stereometrische	1823 F
„ zum Schmelzen mit Leuchtgas	1823 f
„ für specif. Gewichtserläuterung	110
„ „ specif. Wärmebestimm. 391—	392
„ „ Stickstoffbereitung	83
„ „ Stickstoffbestimmung 69, 89—	90
„ Stöckhardtsche	1625—1626
„ für Schwefelwasserstoffentwickel. 76—79, 723,	725
„ thermoelectrische	299—315
„ für Tönung e ectrisch.	246
„ „ Tragkraft der Electromagn.	245
„ zur Vegetationsbeförd. galvan.	262
„ für Wärme 374—425, 389, 390—	398
„ zu Wasserbildung	701
„ zu Wassercomprimirung	104
„ „ Wasserdampfdichtigkeit	102
„ „ Wasserdruck etc.	111—117
„ „ Wasserstoffentwickelung etc.	84
„ „ Wasserzersetz. 93-94, 1786—	1789
„ für Widerstand v. Holz u. Metall	1738
„ Woulfsche	727
Aräometer vielf.	426—471

	No.
Aräometer für Honig und Syrupe	1631 a
Arsenikreductionsröhren	1459
Astatische Nadel	472
Atmosphärische Electricität	143
Aufdruck-Appara f. Flüssigkeit	110
Augen, künstliche	1727—1732, 1175
Augendouchröhren	1501
Augenspritzen	443
Ausfluss-Apparate 100, 110—118,	744—745
Aussüss- und Filtrir-Apparate	57—60
Aussüssröhren	1455
Austrocknungs-Apparat	63—65
Badvorrichtungen 475—478 (u. pag.	97)
Beizgefässe	Nr. 479
Ballons von Goldschlägerhaut	480
„ „ Kautschuck	481
„ „ Glas mit Hahn	802
„ zu Schallversuchen	138
„ „ Spitzballon	481
Bandspiralen	260
Barometer div. 482—495, doppelte B.	155
Barometerröhren	496—500
Batterien, galvanische	221—235
„ thermoelectrische	308—309
Batavische Thränen	501
Baumschrauben	502
Bechergläser	505
Berzeliussche Lampen 1014 — 1017,	1041, 1042, 1044
Bestecke, botanische	1988—1991
„ mineralogische	1955
Beutel von Bindfaden	1346
Beuteltücher	1365
Beutelflorsiebe	1559
Beutelmaschine	1556 A—1558
Bewegung, Modell dazu	504
Bifi r-Magnetometer	505
Bindfaden	506
Bindfadenbüchse	507
Bindfadenpressbeutel	1346—1347
Birnprobe	508
Bistourie-Operirmesser	509
Bittermandelwasserbereitungs-Appar.	122
Blak's Universal-Ofen	1241
Blasebälge, diverse	510—512
Blasen, Thierblasen	814
„ mit Hahn	845
Blaslampen	25
Blaserohr nach Plattner	515
Blaserohrerläuterung für Locomotive	1055
Blasetische	803
Blasetischvorrichtung mit Leuchtgas	1823 Ac
Blausäurebereitungs-Apparat	71—73
Blech von Feinsilber	1896 II
Bleidraht und Blech	510, 612
Bleiröhren	1482
Blitzflasche	150
Blitzschlange	151
Blitztafel	152
Blitzrad	212

No.

Blitzrad mit Eisenwelle 256
Blumenscheere 1892
Blutegelapparat 518
Blutegelbüchsen 519
Blutegelstandgefässe 520, 521
Blutegelgläser 522
Blutegellöffel 523
Bierprober . . . . 524—526
Biuprobe 1096
Bogen, galvano-electr. 295
Bohnbergersch. Maschine 527
Bologneserflaschen . . 528
Botanische Lupen 1118-1121
Botanisirspatel 534
Botanisirstöcke 535
Boussolen . . . . . 529—533
Boyardusmühle 1399
Boylé'sche Apparat 107, 1739
Brausepulverbüchsen. . 536
Brenngläser 537
Brennspiegel 538
Briefbeschwerer 539
Brückenwagen . 1769, 1772
Brunnen, diverse . 540, 905
Beutelmaschine 541
Bügel, thermoelectr. 312-313
Büchsen, Standgefasse von Holz . . . . . 1840—1851
Büchsen, Standgefasse von Porzellan . . . 1833—1839
Büchsen von Steingut . 1860
„ von Thon 1861
„ zum Botanisiren 1993
„ Salben-, zum Dispensiren . . . 982—987
„ Zahnpulver- . . 1795
„ zu galv. Apparat. 543
„ luftd. verschliessb. 543a
Büretten 544, 1895
Bürsten 542, 1568
Bunsen's Kohlencylinder 957
„ Kohlenzinkbatterie 221
Calcimeter 489
Calibrir-Instrument . . 545
Calorimeter . 546, 397—399
Calorimotoren. . . 229—231
Camera olara 547
„ lucida 548
„ obscura . . 548—549
Capellen . . . 10, 560—562, 1896 II
Capellenstativ . . . . 1896 II
Capillaritäts-Appar. 103, 551
Capillargläser 550
Capillarröhren 1495
Capseln z. Vergolden 552-553
„ zu Pulver. . 554, 557
Capsel (Mong-) messingene . . . . . 1896 II

No.

Capselspritzen 1615
Cartesian. Taucher 558—559
Casserollen . . . . . 6 E—6 I
Casserolleneinfassungen 563
Cautschuck . . . . . 915—931
Centesimalalcoholometer 38
Centrifugal-Eisenbahn . 564
Centrifugalm schine . . 565
Chemische Harmonika . 135
Chemisch-reine Metalle 1916 B
Chemische Präparate für Daguerreotopie 1917
„ Präpar. (Reagent.) 1916A
„ Wagen . . . 1741, 1746
Chlor-Apparate 74. 81, 91. 566, 567, 1686
Chlorcalciumrohr. . . . 1757
Chlorimeter . . . . 566—567
Chocoladenformen . . . 569
Chocoladenmaschine . . 568
Chamottöfen . . 1257—1258
Champagner-Apparat . 1996
Citronenquetscher. . . . 570
Cobaltfläschchen 697
Cohäsionsplatten 571
Colatorienschilder . . . 1856
Colirseiher 573
Colirtuch 574
Compasse 1958
Condensations-Apparat für Gase 386
„ für Kohlensäure . . 385
Communicirende Röhren 1497
Compressionsfeuerzeuge 575—576
Comprimirungs-Apparat für Wasser 104
Concave-Spiegel . . . 1602
Condensationsgefässe . . 577
Condensator 153
Copallack 1726
Convexgläser . . . 332—334
Coulombs Drehwage 154. 622
Cryptogamen . . . . 1987 A
Cyanwasserstoffsäure-Apparat . . . . . 71—73
Cylinder v. Glas, div. 579-581
„ von Zinn 697
„ zur Luftpumpe . 1097
Cylinderhalter 585, 1110—12
Cylinderlupen 1126
Dachziegel v. Glas . . . 586
Daguerreotyp-App. 359, 1917
Dampfkessel 587
Dampfkochbüchsen . . . 933
Dampfspannung (f. Gase) 97
Dampfwirkungs-Apparat 109
Daniellsche Batterie . . 226
Daniells Doppelhahn 588-590

Decantirtöpfe . . . .
Declinatorium etc. .
Deckgläser . . . . .
Decoct-Apparat. . .
„ Büchsen . . . 9
„ Lampen . . .
„ Presse . . . .
„ Seiher . . . . .
Deplacirungs-App. 1
Destillationshüter . .
Destillir-Appar. 122,
„ „ v. Steinmas
Destillirblasen div. 5
„ von Eisen
Destillirgefässe . . .
Destillirhelme . . . .
Diagonalmaschine . 5
Diamagnet. Appar. 2
Diamanten 5
Diamantmörser . 60
Diastimeter . 1166, 5
Differenzial-Thermom 401—40
Diffusions-App für (
Digerirgläser div. 6
Digestionscylinder .
Dille (Tülle) . . . .
Distance-Taschenfern

Dochte 6
Dochtscheeren . . .
Dochtzangen . . . .
Doppelbarometer . .
Doppelglobus . . . .
Doppelhahn, Daniells 5
Doppelspath, Rhombo
Drähte für Leitungsv stand . . . . . .
Drahte . . . . . (
Drahtkörbe . . . . .
Drahtmaske . . . . .
Drahtnetz . . . . . .
Drahtrollen nach Eli
„ zu Induct.-Vers
Drehbänke . . . . . .
Drehwage . . . . . .
Droguensammlung
Drucker zu Trochisk
Druckerläuter.-Appa für Flüssigkeiten
Druckpumpe . . . .
Durchschläge v. Por
Dynamometer . . . .
Eau de Cologne-Gla 787, 788
Ebene, Galilaische
Eimer diverse 629—
Einsetzer . . . . .

No.

enbahn 564
endrahtsiebe 1363—1364
erne Schmelztiegel 1522
„ Spatel 1586
enzinkbatterie 225
sticitäts-Apparat für Me-
all-Saiten 108
ctrische Appar. 142—203
ctrisches Papier . . 1264
ctrolytisch. Apparat für
Valerian- u. Essigsäure 244
ctromagnet. App. 204-220
„ Inductions-App. 289-298
„ Retat.-App. 1151—1155
ctrometer. . . . 106, 157
ctrophor . . . . 159—160
ctroscop 157
mentar-Analyse (App.)
85—87
enbeinspritzen . . . 1607
ulsionsmörser 1211, 1229
dosmometer . . . . 634 B
dosmose . . . . . 634 A
lader 161
twässerungsgefässe . 1717
lgloben . . . . . 1825 G a
lmagnet.Mess-Appar. 101
läuterungs-App. für den
Druck v. Flüssigk. 110-118
sigprober . . 635, 1823 C
quetts von Blech . 1852 B
„ von Glas . . . . . 804 b
„ v. Porzell. 1852A—1856
„ von Papier an Stand-
gefässe . 1862—1864
„ v. Papier an Reagen-
tiengläser 1915
ai zu Alkaloiden u. Prä-
paraten 637-638, 1916 C
mineralogische . . . 1954
diometer . . . . 639—645
diometermass 646
diometerröhren 647—650,
579 C
siccator 651
tractbüchsen 1833—1834,
„ 1837, 1860—1861
tractions-Apparate . 125,
652—654, 1100
tractionsmaschine . . 652
tractpressen . . 653—654.
1100, 1373
lcher fürs Feuer . . . 655
ischen von Porzellan 656
ll-Apparat 105, 657—658,
1098—1099
lmaschine . . . 657—658
lvorrichtung 659
lbenkreisel 660

No.

Farbenringe, Newtonsche 328
Farbenschälchen 661
Farbenspindel 662
Farbstoffsammlungen . 1511
Federpendel 663
Federn (Uhrfedern) . . 1721
Feilen . . 664—666. 1207 B
Fernröhre 663, 1169
Feuerbecken 667
Feuerspritze 1616
Feuerzeuge, Compressions-
575—576
Figur, balancirende . . 676
Filter nach Taylor . . . 677
Filter 678
Filtrirbeutel 679
Filtrirgestell 680
Filtrirhaken 681, 1714
Filtrirkörbe 682
Filtrirpapier 683
Filtrirschalen 685
Filtrirschablonen 684
Filtrirteller 686
Filtrirtrichter 1704—5, 1712
Filtrumhalter 687
Filtrumtrocknengefäss . 688
Firmenstempel 689
Flaschen, electrische . . 162
„ f. spec. Gewicht 690—94
„ Kochflaschen, Digerir-
gläser . . . 602—605
„ graduirte . . . 695—696
„ vielfältig andere 697-711
„ von Glas, gewöhnliche
882—883
„ Standgefässe 1824—32
1835
„ für anatomische Prä-
parate 784
„ v. Gutta Percha 835, 83-
„ homöopatische . . . 798
„ für Reagentien . . 1409
„ Bologneser 528
„ Florentiner . . 705—709
Flaschenzug 712
Flaschenkappen von Kaut-
schuck . . . . 915—917
Florsiebe 1559
Flugrad 167
Flusssäure-Apparate 95—96
„ Vorlagen 835
Fontaine 713
„ zur Luftpumpe 1102
Form für Zinkolben . . 714
Franklinsche Tafel . . . 168
Fuchsische Lampen . . 1027
Funkenanker 260
Funkenmikrometer . . . 169
Funkenzieher 170

No.

Gahnsche Halter 715
Galactometer 716
Galiläische Ebene 626
Galvanische Appar. 221, 276
„ Glüh-Apparat . . . 243
„ Magnet. Apparat . 233
„ Säulen . . . . 234—235
Galvanometer 261
Gartenkugeln (Spiegelku-
geln) 717
Gas-Apparat zu moussiren-
den Getränken . . . 1996
Gas (Leucht-) Appar. 1823 A
Gasbatterie 238
Gasmessröhren 647
„ nicht graduirt 579 c
Gascompressions-Appar. 403
Gasentwickelungsflaschen,
vielfache 718—724
„ von Steinmasse 1685-86
Gasgebläse, Gaskoch-App.,
Gaskochlampen . . 1823 A
Gasleitungsröhren . . . 1479
Gasometer . . . . . 728—734
Gaspipetten 740
Gasresorvoir 735
Gastransporteur . . 737—740
Gebläse . . . 741—742, 515
„ zum Glasblasen 510, 803
„ mit Leuchtgas . . 1823
Gefässe zu Kali sulphur. 743
„ zu Ausflussversuchen 744
Gefrier-Apparat 746
Generalcatalog 747
Geognost. Cabinette 1927-30
Gestell zum Festhalten von
Mörsern . . . . . 747 a
Gewichte 748—778, 1896 II
Gewichtsthermometer . 404
Gichtpapierstreichmaschine
1824—1828
Giesser . . 779, 4 B, 6 E—F
Giftbücher 780
Giftsignaturen 1597, 1863-64
Gläser (Flaschen, weisse
mit u. ohne Stöpsel)
782—783
„ zu anatom. Präparaten 784
„ Aetherprüfungs- . . 785
„ zur Arsenikreduction 1459
„ für Capillarität . . . 550
„ zu Eau de Cologne
786—788 1-6
„ zu Medizin . 1171—1173
„ gepresste zu Patent-
medizinen etc. . 788
„ Präparaten- 797
„ homöopathische . . . 798

No.

Gläser für Pillen und Pulver 799—800, 1293—1294
„ für specif. Gewichtsbestimmung 690—694
Glas, spiralig geschnitten 801
Glasaugen 1175, 1727—1732
Glasballon mit Hahn . . 802
Glasblaselampe. 1030—1031
Glasblasetisch 803
Glasbüschel 804a
Glascylinder . . . 579a—584
Glasetiquetts 804b
Glasgefäss für Ausdehnung tropfbarer Körper . . 405
Glasglocken 819—822, 1104
Glashähne 847
Glaskugeln . . . . 805—807
„ zur Dampfspannung 406
„ für Gärten 717
Glaslampen 1033
Glaslöffel . . . . 1065—1068
Glasplatten . . . . 808—809
Glaspresse 172
Glasretorten . . 1832—1840
Glasrohr nach Mariotte 810
Glasscheiben . . . 812—813
Glasschleifmaschine . . . 811
Glasspatel 814
Glasstäbe 815
Glasstangen 816
Glassäulen 817
Glasspritzen . . 1608—1611
Glastafeln, farbige . . 817a
Glastropfen 501
Glaswaaren . . . 1339—1341
Glimmer 818
Globen 1823G
Glocken von Glas 819—822
Glocke mit Stopfbüchse 1104
Glockenspiel, electrisch. 173
Glüh-Apparat, galvanisch. für Metalldrähte 240—243, 246, 228
Glühschälchen 825
Glühschiffchen 826
Goldblatt-Electroscop . 157
Goldwagen 1765a
Goniometer . 333, 827—830
Graduirte Cylinder u. Röhren 583, 647
Grammenflaschen 694
Gran ten (Pyropen) . . 831
Granflaschen . . . 690—692
Graphittiegel 1523
Gressler'sche Lampen 1020, 1021, 1039
Grove'sche Batterie 222-223
Gummi (Kautschuck) 915-931
Gutta percha-Waaren 832-41

No.

Gypsröhren 1499
Gyrotrop 842
Haarröhren . . 1469b, 1496
Hähne, diverse . . 843—847, 588—590, 1654a
Hämadynamometer . . . 362
Hafen, Glas- . 1293—1294, 1821—1823
Härtenscala . . . 848, 1962
Halbkugeln, Magdeburger 1110—1112
„ „ specif. Theilungsvermögen ders. . 144
Halimeter 849
Halter v. Weissblech 850A-B
Hammer v. Stahl 1961, 1896 II
Hammer-Apparat, electrischer 110
Handschuh v. Weissblech 851
„ von Kautschuck . . 921
Handwagen . . 1760—1765
Harmonika, chem. 135, 852
Harlemer Oel 1916c
Harzer Mineralien . . 1923
Haspel, electrische . . . 174
Hebel von Holz 853
Hebel-Apparat . . 854—855
Hebelpyrometer 407
Heber, diverse . . 856—868
„ zur Luftpumpe . . 1107
Heberbarometer 482—483a
Heberbarometerröhren . 499
Heliometer 408
Hohlspiegel . . . 888, 1601
Heliostat 869
Heliotrop . . . . . 870—871
Helme . 872—875, 594—595
Heronsball . . . . 877—881
„ zur Luftpumpe 1105—6
Heronsbrunnen . . 882—885
Herons rotirende Kugel 409
Himmelsgloben . . 1823Gb
Höllensteinformen 886—887
Hohlprisma 350
Holzbüchsen 1840—45, 1795
Holzschachteln 889
Holzspatel 1587
Honigconsistenzmesser 1631a
Hornblätter 890
Hornspatel 1588
Hyalithgläser 1831 III—1832
Hydroelectr. App. 221—235
Hydrometer 452
Hydrostatische Wagen 1766—1768
Hygrometer . 891—897, 410
Inductions-App., mediz. 289
Inductionssinclinatorium 281
Inclinationsnadeln . . . 898

Inclinatorium . . . . .
Infundir-Apparat . . 52
Infundirbüchsen . 901
Insektennadeln . . . .
Intensitätsmaass . 213
Interferenzspiegel . .
Intermittirende Brunne
„ Quelle . . . . . .
Isolirstuhl . . . . . .
Jod . . . . . .
Kaffeemaschine . . 909
Kühl-Apparate . . . 5
Kalium . . . . . .
Kalkwasserwagen . .
Kanone, electrische .
Kapellenstativ 1
Kapselbarometer . . .
Kastenschilder . 914, 1862-
Kautschuckpräparate . 93
Kegel 93
Keil . . . . . .
Kennersley's Thermom
Kessel, diverse . . 93
Keupersuiten . . . .
Kitt . . . . . .
Klang-Apparate . . .
„ Scheiben . . . .
Kleistsche Flasche 163
Klemmschrauben . . .
Kniepresse . . . . . .
Knöpfe an Schubladei
Knochen-Asche . . .
Kobells Schmelzbarke scalen . . . . . .
Kochfläschchen . . 60
Koch-Apparate . . . 5
„ grössere im II. T
„ mit Leuchtgas .
Kochsalzlaugenwagen
Kohlen, div. 952—95
„ nach Plattner .
Kohlenbohrer . 956.
Kohlencylinder . . . .
Kohlenpasta . . . . .
Kohlenplatten . . . . .
Kohlenrollen . . . . .
Kohlensäge . . . . .
Kohlensäure-Appar. .
Kchlenscheeren . . . .
Kohlenspitzen . . 96
Kohlenstoffbest.-App.
Kohlentiegel . . . . .
Kohlenzangen . . . .
Kohlenzinkbatterien .

No.

en, diverse . 966—971
enmaschine 411
enträger 975
dometer 462
bohrer . . . 976—977
e, Korkholz, Kork-
atten. . . . 978—980
pressmaschine . . 981
terschneidemasch. 1531
terschneidemesser
1530—1533
terstampfmesser . 1546
en, Salbenkruken
982—987; Standgefässe
1834—1839, 1860—1861
phor. 412
talle a. f. Axe etc. 334
talle a. Mineralien 1951
tallisationsmodelle
1963—1967
ln, div. 988—944, 406
v. Hollundermark 176 b
rotirende. 409
mit Ring 413
lrröhen 1460
l (Spiegelkugel) . 717
—Apparate 126
fässer 995
röhren 996-997, 1491—
1492
ständer. 998
erbleche 999
erdraht. 613
mit Seide oder Gutta
percha . . . 614—615
eroxyd, chem. Präp.
(pag. 100)
erplatten 1000
erzinkbatterie . . 226
alpfeifen. 1001
enmaasse . 1002—1013
f. Löthrohrproben 1896 II
enmesser (Fernrohr)
1166
signal 1508
. . . . . 632, 1865
pen, vielfältige Art
1014—1046, 1290 I
mit Leuchtgas . . 1823
pen-Apparat . . . 1046
penofen . . 1047—1048
'sche Flaschen . . 162
aformen . . . 886—887
rna magica . . . 1050
wandproben . . . 1052
ngsdrähte von Gutta
Percha . . . 615
v. Kupfer mit Seide 614

No.

Leitungswiderstands-App.
galvan. für Flüssigk.. 237
Lesegläser. 1053
Leuchtgas-Apparate 1823 A
Leydnerflaschen 143
Licht-Apparate. . 316—358
Liebigs Kali-Apparat 55—56
Linsen zu Panoramen. 1054
Locomotiv-Blaserohr . 1055
Löffel, diverse . 1056—1067
Löth-Apparate . 1068—1069
Löthröhre, div.. 1070—1075
Löthrohr-Apparat 510, 803.
1076—1077, 1896
Löthrohrkapellchen . . 1079
Löthrohrkohlen 952
„ n. Plattner 1896 II
Löthrohrlampen 1044—1045
Löthrohrminer.-Samml. 1933
Löthrohrprobenmaassstab
1896 II
Löthrohrreagentien 1080—
1083, 1896—1904, 1933
Löthrohrvorrichtung mit
Leuchtgas . . . 1823 A e
Luftbad 475, 478
Luft-Elektricit.-Messungs-
Apparat 143
Luftpumpe. . . 1084—1094
Luftpumpen-App. 1095-1116
Luftpumpen-Glockenleit. 178
Luftthermometer. 1652, 415
„ elektrisches . . 179
Luftwiderstands-Apparat 106
Lupen. 1117, 1127
Lympfröhren. 1494
Maassanalysenreagentien
1894—1895
Maassstab (Löthrohrpro-
ben-) . . . . . 1896 II
Maccasser-Oelflaschen
788, Nr. 7 u. 8
Magdeburger Halbkugeln
1110—1112
„ „ specif. Theilungs-
vermögen ders. 144
Magische Trichter . . 1128
„ Becher 1129
„ Brunnen. 1130
„ Kanne. 1131
„ Siebe 1132
Magnete. . . . 1133—1137
Magnetisch. App. 1138, 1141
„ Erzeugungs-App. 1142
Magnetnadeln . 1144—1147
Magnetstäbe 1148—1150, 219
Magnet. elekt. Rotat.-Ap-
parat . . . . 1151—1155
Meischthermometer . . 1675

No.

Manometer 1156—1159, 1113
Manometerkugeln. . . . 1160
Marienbad (pag. 93)
Mariottscher App. 107, 1739
„ Flasche . . 1161
Marmormörser 1229
Marmorplatten 1162
Marshe Apparate . 127—132
Maschine z. Harzpapier 1163
„ Parabolische . . 1271
„ Percussions- 1275—76
Maschinenkitt 946
Masse zum Ofenfutter 1163 b
Mathematische Instrumente
1164—1169
Mechanische Potenzen 1170
Medizinglas, div. 1171—1173
Meisel, geognostischer 1974
Melloni's thermoelectrisch.
Apparat . . . . 299—300
Mengkapsel . . . . 1896 II
Menschenaugen . . . 1175
Mensuren, div.. 1176—1180
„ von Gutta-Percha 836
„ von Steinmasse . 1684
Mensurircylinder 1181—1182
Mess-pparat (pag. 97)
Messer, diverse 1183—1189
„ mit Kohlensäge . 1975
Messerschärfer . 1190, 1207
Messkännchen . 1192, 1895
Messingdraht-Siebe. . 1566
Metalldrahtglühungs-App.
electrischer . . 240—243
Metalle, reine . . . 1916 B
Meterstab 1005
Metronome 139
Mikroskope . . 1193, 1205
Mikroskop. Objecte . 1235 II
Mikrometer 1012
Milchprober . . . . 1206 b
Militärfernröhre . . . 670
Mineralschleifwerkzeuge
1207—1209
Mineralien. . . 1918—1952
Minutengläschen . . . 1210
Mischapparat (pag. 97)
Mitscherlich'sche Lampen
1020, 1021, 1039
Mixturmörser 1212
Modelle nach Prechtl, laut
Separat-Preiscourant,
Modelle, Krystallisations-
1963—1967
„ für Bewegung . 504
Monochord 139
Mörser, vielfältige 1211—30
Mohr'sche Oefen 1236—12[illegible]

No.

Mohr'sche Rührer 1505—1506
„ Wagen 1747, 1748, 1766
Morsellenformen . . . 1232
Muffeln 1233
Mühle, electrische . . 180
„ excentrische . . 1399
Multiplicatoren. . 210—218
Multiplicationsspiegel . 1603
Muschelkalksuiten . . 1937

Nadel, electr. 158, 181, 182
Näpfchen v. Porz. 1234, 1519
Nagelzangen aus englisch. Stahl 1976
Name, electrischer . . 183
Natrium 1235
Natrometer 464
Nobili's Thermosäule 314a
Normal alcoholometer No. 30, 1235 I, 1823 B

Objecte zu Microscopen 1235 II
Oefen, vielfältige 1236—1259
Oel, Harlemer . . . 1916 C
Oelbad 477
Ofenthüren 1260
Opodeldoc-Trichter . 1261, 1713, 1782
Opernglucker . 1645—1646
Optometer . . . 1261a, 335
Organische Elem.-Analyse (Appar. dgl.) . . 85—87
Oscillations-Inclinatorium 899
Oscillirend. Prisma . . 352
Pachytrop 282
Palladium . . . . . 1916 B
Panoramenlinsen . . . 1054
Papianischer Topf 1262—63
Papier, diverses 1264—1268
Papierschilder . 1862—1864
Pappschachteln . . . 1518
Parolellogramm 1269—1270
Pasta (Kohlen-) . . 1896 II
Pelletier's thermo-electr. Apparat 301, 306
Pendel, diverse 1272—1274
Percussions-Maschine 1275, 1276
Peträfacten-Sammlungen 1939—1950
Pfannen, div. 1277—1279, 4B, 6E u. F
Pfeifenkopf, akust. . 140A
Pflanzenpressen . . . 1375
Pflanzenspritze. . . . 1617
Pflasterbrett 1280
Pflasterschablonen 1281—83
Pflasterschälchen . . . 1284

No.

Pflasterstreichmaschine 1285 bis 1290
Pflasterspatelmesser . 1186
Pharmaceut. Mineralien-Sammlung . . 1924—1926
Phenakistoskop . . . 336
Photographische Appar. 359
Photogen. . . . . 1290 I
Photogenlampen . . 1290 I
Photometer . . . 337—338
Picnometer . . 1291—1292
Pillencapseln . . 552—557
Pillengläser . 1293—1294
Pillenmaschinen, diverse 1295—1308
Pillenmörser, eiserne . 1223
Pillensiebe 1309
Pillenteller 1310
Pincetten . . . 1311—1317
Pipetten. . . . 1318—1322
Pipetten, Glas- . . . 740
Pistole electrisch. 1323, 185
Planimeter . . 1324
Planum inclinatum . . 1325
Platten von Glas . . . 808
„ v. Kautschuck 923, 931
„ von Marmor . . 1334
„ von Porzellan . 1335
Platindraht u. Blech 1326-28
Platinkugeln 1330
Platinschwämme 1331—1332
Platinspitzen. 1333
Platinspatel 1590
Platintiegel 1524
Platinschälchen. 15
Platinzinkbatterie. 222—233
Platten v. Gutta-Percha 831
„ v. Kautschuck 923, 931
„ von Marmor . . 1334
„ v. Porzell. 1335—1336
Plattenpressen . 1364, 1369
Pneumatometer . . . 364
Pneumatische Wannen 1337 bis 1343
Polarisations-App. 339—347
Polirsteine. 1344
Polschrauben . . . 1544a
Pomadebüchsen . . . 982
Pomadegläser 788 No. 12-14
Porzellan-Röhren . . 1488
„ Schilder 1520, 1852-56
„ Spatel 1589
„ Standgefässe 1833—39
„ Tiegel 1525
Präparate, chemische 1916A
„ für Daguerrotyp. 1917
Präparatengläser . 797, 711
Präparir-Mühlen . . . 1345

Präparirplatten.
Pressbeutel . .
Pressen, vielfälti 1364,
Presskasten . .
Pressplatten . .
Pressschraube, e
Pressschraubensp 1360—63.
Presstücher . .
Prisma . . . .
Prober, Essigpro
„ Honigprob
Probirbleimauss
Probirbleisieb .
Probircylinder .
Probirmaassstab
Probirsteine . .
Probirtuten . .
Probirwagen .
Puls- u. Wasserh
Pulvergläser zun siren . 1293—
Pulversir-Appar
Pulver-Capseln 5
Pumpe . . . .
Psychrometer .
Pulvermörser .
Puppen, electris
Purzelbaum, chin
Pyrometer 1403

Pyropen . . .
Quadranten . .
„ Franklin'sc
„ -Electrome
„ „Thermom
Quecksilber . .
Quecksilber-Ap Luftpumpe. .
Quecksilberbüchs
Quecksilberwann
Quelle, intermitt
Quetschhähne. .
Räucherpulver- 788 N
Rammelsberg'sch

Räder an der W

Reagentien . .
Reagentienkaste No.
Reagentiengläser
Reagentiensignat
Reagircylinderhal
Reagirgläser, div
Reagircylinder .

No.

lsche Presse 1376—1378
epturscheere . . . 1425
ipient . . . 1426—1427
uctionsniveau. . . 1168
uctionsröhren 1459—63
uctionstiegel . . . 1428
en- u. Windmesser 1429
en- u. Sturzbad . 1430
ulator für Leuchtgas-
ammen . . . . 1823 A
oeplatten 1231
beschalen v. Porzellan
1214—1220
von Glas 1222
ne Metalle . . . 1916 B
sszeuge 1431
pirations-App. 360—373,
1823 H
rerberirofen. 1257—1258
orten, diverse . . 1432
gr. v. Steinmasse 1688
ortenhalter 1448
ortentrichter . . . 1711
rostate 1449
omboeder, Doppelsp. 326
hren, vielfält. 1450—1501
, gabliche 136
, zur Erläuterung des
menschlich. Stimm-
organs 137
, zu Klangversuchen 140
llen zu Bindfaden . 1502
, nach Elias . . . 207
, zu Inductionsvers. 283
llmesser . . . . 1836 C
sshaarsiebboden . . 1560
sshaarsiebe 1561
st nach Plattner . . 1503
stpendel 418
s.stabe 1504
tations-App. 1151—1153,
315, 250—254
„ thermo-electrisch. 315
rer, automat. 1505, 1509
ecbarometer. . 465—471
cbarometr. Apparate 120
nlen, galv. 1510, 234—235
„ thermoelectr. 314 a u. b
uergef. v. Gutta-Percha
835
ureschalen. 717
dzlösungenzersetzungs-
Apparat, galvanische 247
mmlungen v. Alcaloiden
637—638, 1916 C
„ v. Cryptogamen 1987 A
„ von Droguen . . 1513
„ von Farbstoffen . 1511
„ von Mineralien . 1918

No.

Samml. v. Schwämmen 1987 B
Sandcapellen. 10, 560—562
Sandpapier 1267
Satten . . . . . 1515 n
Saturationsflaschen . . 1517
Sauerstoffgasber.-Appar. 82
Saugröhren 1464
Savarts Räder 1516
Schachteln von Pappe 151b
Schalen von Blei 8, von
Eisen 10—11, v. Glas 12,
v. Platin 15, v. Porzell.
1—7, mit Löchern 1778
von Silber 16.
Scheiben von Glas . . 812
„ rotirende 269
stroposcopische . 1519 a
Scheidetrichter. 1708—1710
Schiefe Ebene 626
Scheeren, Blumen-. . 1992
„ zu Dochten. . . 611
Schilder von Blech. 1852 B
„ von Glas . . . 804 b
„ v. Porz. 1852 A—1856
„ v. Papier an Stand-
gefässe. 1862—1864
„ anReagentiengläs. 1915
Schirme, optische . . 325
Schlagwerk z. Luftp. . 1115
Schlitzsäule, thermoelec-
trische . . . . . 314 b
Schmelz-App. mit Leucht-
gas . . . . . 1823 A f
Schmelzbarkeitsscalen. 946
Schmelzöfen . 1251—1254,
1236—1240
Schmelzpfännch.v.Porz. 1521
Schmelztiegelgehäuse . 1529
Schmelztiegelzangen 1800-3
Schmirgelpapier . . . 1268
Schneidebretter 1541—1542
Schneidemaschine 1530—40
Schnellwagen 1757
Schraube, Erläuter.. . 1541
„ ohne Ende . . . 1544
„ Pol- . . . . . 1544 a
„ Pressen . 1349 b, 1359
Schreibfedern . 1547—1548
Schreibtafeln v. Porz. 1545
Schriftmörser 1213
Schrittzähler 1549
Schröpfköpfe . 1550—1552
Schüttel-Apparat (pag. 97)
Schwimmende Ströme 270
Schwammsammlung. 1987 B
Schwung-Apparat . . 1553
Seebarometerröhren . 500
Seefernröhre . 672, 1468 b
Sefström'sche Oefen 1252-54

No.

Seiher, Colir- 573
Selterswasser-Apparat 1996
Sextant 354, 1554
Sichel, electrische . . 188
Sicherheitslampe . . . 419
Sieb-Apparate . 1555—1566
Sieb für Capillarität . 1567
Siebbürsten 1568
Siebgabeln 1569
Siegelpressen 1379
Siegellackformen 1570—1574
Signaturen, div. 1575—1579
Silberblech, Fein- . 1896 II
Silberbest.-App. (pag. 97)
Silberne Tiegel . . . 1527
Silberne Schalen 16
Silberne Spatel . . . 1591
Sinusboussolen. . 530—531
Sirene . . . . 1580—1582
Sodawasser-Apparat . 1996
Solutions-Mörser. . 1212 B
Sonne, electrische . . 1583
Sonnenuhr. . . 1584—1585
Spansiebe 1565
Spatel, diverse. 1586—1593
Spatelmesser. 1594
Specifischer Gewichts-Er-
läuterungs-Apparat . 110
Specif. Gewichts-Flaschen
690—694
„ „ Wagen 1766—1767
Specifische Gewichtsbe-
stimmungs-Appar. 690—
696, 1766—1768, 68, 110
Spiegel, diverse 1599—1603,
355—356
Spiegel, Wärme-. . . 423
Spiegeldiopter 1167
Spiegelniveau im Fernrohr
1164—1165
Spiegelkugeln mit Metall
ausgelegt, für Gärten 717
Spindelglocke 1116
Spinne, Plattnersche . 515
Spiralen, electr. . 189—190
Spirometer . 360, 372—373,
1823 H
Spiralen, Band- . . . 280
Spitzballons . . . . . 481 a
Spitzbeutel 679
Sprachröhre 1605
Sprengeisen 1595
Sprengkohle 1596
Sprengmaschine . . . 1597
Sprengpostillen . . . 1598
Spritzen, vielfältige 1607-17
Stampfeisen 1546
Stampftrog . . . . 1546 a
Stickstoffbestimm.-App. . 60

No.

Spritzröhren 1456
Spritzflaschen . 1618—1620
Stählerne Spatel 1592—1593
Stahlfedern z. Verbrenn. 1621
„ z. Schreiben 1547—48
Stahlmörser 1227
Stampfmühle. . 1396—1397
Standfestigkeitsvorricht. 1622
Standgefässe von Glas 1824
—32, 1857—1859
„ von Holz. 1840—1851
„ von Porz. 1833—1839
„ von Thon . . . 1860
Standmörser, eiserne . 1226
Stativ von Holz . . . 1623
Steinmörser 1230
Steinröhren 1489
Stereometer 1736
Stereoscope 1624
Stickstoff-App. 83, 69, 89, 90
Stimmgabeln. 140c
Stöckhardtsche App. 1625-26
Stoss-Apparate 1396—1397
Stossmaschine n. Frick 1627
Strahlensäule, thermoel. 314a
Stroboskop.Scheiben . 1629
Strohkränze . . . 1630
Strom, schwimmender . 270
Strom geschwindigkeits-
messer 1631
Syrupsprober 1631a, 470-71

Tafelwagen 1758
Tangentenbousselen . 529
Tarirwagen . . 1741—1759
Taschencompass . 1632—36
Tastenzirkel 1637
Taucher cartesian. 558—559
Tausendgranflaschen . 690
Telegraphen . . 1638—1641
Tellurium u.Lunarium 1823Ge
Tellurium mit Planetar. 1642
Tenakel 1643
Thanatometer 1644
Theaterperspective 1645—46
Theilmaschine 1647
Thermoelectr. App. 299—315
Thermo-Alcoholometer 1648
Thermomanometer . . 1649
Thermometer, vielfältige
1650—1675, 401, 402,
404, 417, 420, 425
„ nach Kennersley 191
Thermometrograph 1676-79
Thermometerröhren, ge-
füllte 1680—82, 1470—75
Thieraugen v. Glas 1727—32
Thierblasen 514
Thonschälchen . . . 1896 II
Thontiegel, hessische . 1528

No.

Thontiegel n. Plattner 1896 II
Thonwaaren . . 1683—1688
Thonzellen 1689, 958-60, 962
Thurm, electrischer. . 192
Tiegel von Kohle . 1896 II
Tiegelaufsatz 1690
Tiegelformen . 1691—1693
Tinkturpressen . 1358—1359
Titrir-Apparate . . . 1895
Tönungs-Appar., electr. 246
Töpfe von Gusseisen . 1694
Torsionsgalvanometer. 533
Torricelli'sche Röhren 1498
Tragkraft, electromagn. 245
Transporteure . 1695—1701
Treib-Apparat, electr. 259
Trepponsteiger, chines. 1702
Tribometer 1703
Trichter, diverse 1704—1713
„ von Gutta-Percha 841
Trichterhaken 1714
Trichterhalter 1715
Trichterröhren 1476
Trochiskenspritze. . . 1611
Trochiskendrücker . . 1716
Trocken-App. 1717, 62—65
Tropfbarflüss.Körper, Lehre
darüber 110—118, 1737
Tropfgläser 1718
Tuben. . . 668—675, 1645
Tuffsteine 1719
Turmalin 1720

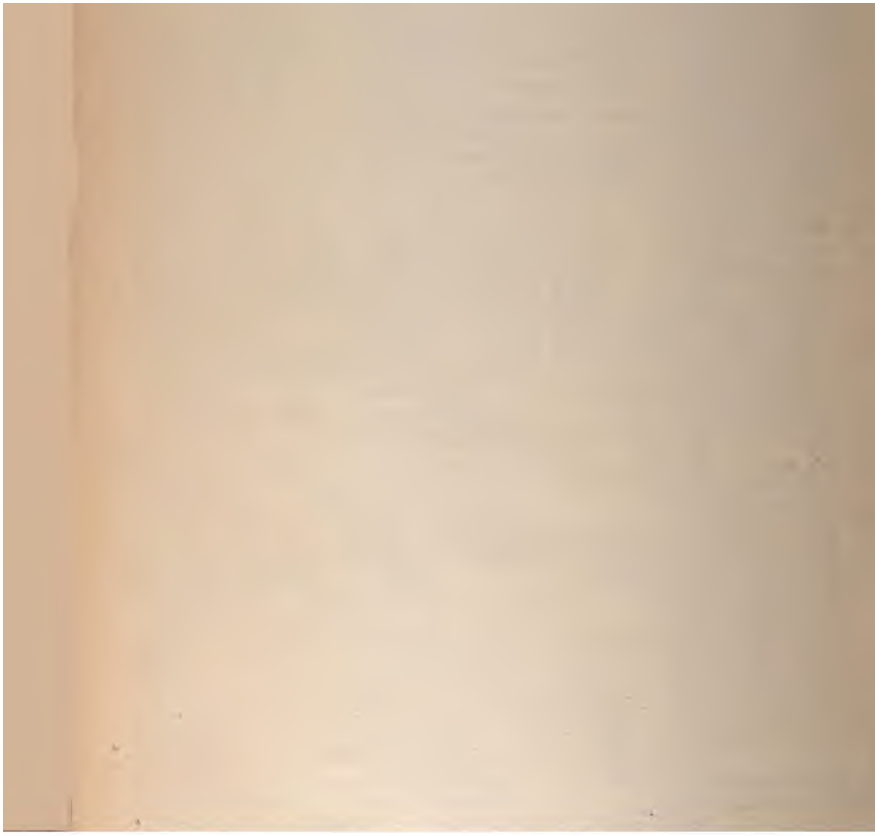
Uhrfedern z. Verbrenn. 1721
Uhrmacherlupen . . . 1127
Uhrwagen 1759
Universal-Aräometer 453-55
Universalöfen . 1236—1241,
1244—1250
Universalträger. . . . 1623

Vaporimeter 1648
Ventilator . . . 1722—1723
Ventile 1724
Vergoldungs-Apparat. 226
Vergrösserungsspiegel 1600
Verkleinerungsspiegel 1601
Virnis. . . . . 1725—1736
Vogelaugen . . 1727—1750
Volumeter 456
Volumenometer 1734—1736
Voltameter . . . 271—272
Vorlagen 708—709, 966—73,
594 c
„ von Eisenguss . 974
Vorrichtung für Druckfort-
pflanz. b. Flüssigkeit. 1737
Vorricht. absolut. Wider-
stand v. Holz u. Metal 1738
Vorr. z. Mariotten-Ges 1739
Vorricht., electr. 142—203

No.

Vorstösse 17
Wärm-Apparate . 374—
Wagen, vielfältige 1741—
Wagengestelle 17
Wagenwinde 17
Wagmanometer . . . 17
Wageschalen, div. 1776—
Walzen, elliptische . . 17
Wannen, pneumat. 1337—
Wasserbad . . 5, 476—
Wasserbadtrichter . . 17
Wasserbildungsflasch. 701—
Wassercomprimir.-App. 1
Wasserdampfdichtigkeits-
Apparat 1
Wassergef. z. Ausfl. Vers. 17
Wasserglas . 1783a, 1916
Wasser- od. Pulshammer 13
Wasserleitungsröhren . 14
Wasserkrüge v. Porzell. 17
Wasserrad, Segner'sch. 17
Wasserstoffbereit.-App.
Wasserthermometer. .
Wasserzersetz.-Apparat
1786—17
Weckerwerk. 14
Weingeistlampen 1033—10
Weingeistthermometer 16
Weingeisttherm.-Röhr. 14
Wellenscheiben . . . 17
Widerstands-App. f. Luft 1
„ f. Holz u. Metall 17
„ galvan. für Flüssig-
keitsleitung 2
Widerstandssäule . . . 27
Wiegemesser . 1534—15
Windöfen 1256, 1236—12
Wetterableiterspitzen . 17
Windmesser 17
Windwage. 17
Winkelspiegel 3
Wippe 2
Würfel, hohle 17
„ von Kohle . . 189
Wurzelschneidemaschine
1530—15

Zahnpulverbüchsen. . 17
Zambonische Säulen 1796—
17
Zangen, diverse 1798—18
Zauberbecher 18
Zaubertrichter 15
Zellen-Apparat. . . . 18
Zinkbleikette 2
Zinkkupferkette . . . 2
Zinkröhren 18
Zinnröhren 14
Zirkel. . . . . 1808—18
Zuckergläser. . 1821—18



THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

Form 410